

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/059672 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01G 9/155, 9/038,  
9/058, 9/016, H01M 10/40, 04/58, 4/74  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016666  
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-378236  
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボ  
ウ株式会社 (KANEBO, LTD.) [JP/JP]; 〒131-0031 東京  
都 墨田区 墨田五丁目 1 7 番 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安東 信雄

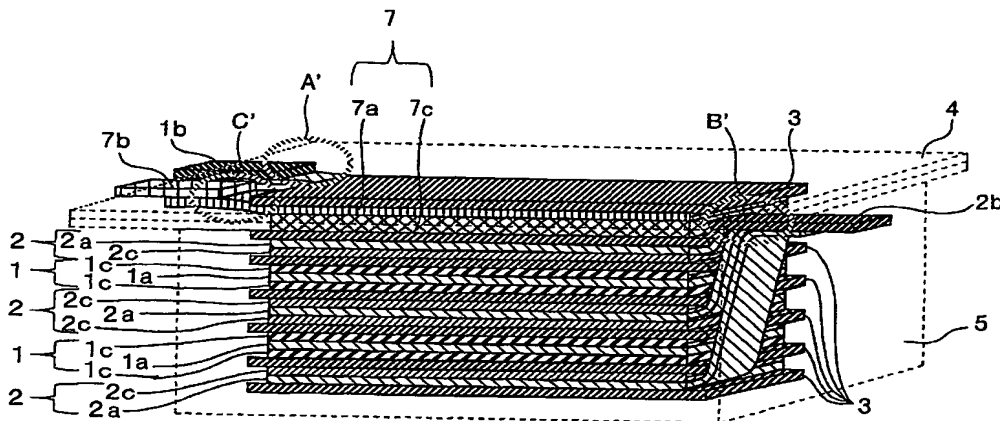
(ANDONobuo) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府  
市 鐘紡町 5 番 2-1 1 Yamaguchi (JP). 田崎 信一  
(TASAKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府  
市 鐘紡町 6 番 9-4 0 6 Yamaguchi (JP). 羽藤 之  
規 (HATO, Yukinori) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防  
府市 鐘紡町 5 番 1-6 Yamaguchi (JP). 丸茂 千郷  
(MARUMO, Chisato) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府  
市 鐘紡町 6 番 8-4 0 5 Yamaguchi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(続葉有)

(54) Title: ELECTRICAL STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRICAL STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電装置および蓄電装置の製造方法



(57) Abstract: An electrical storage device comprising a positive electrode, a negative electrode, a lithium electrode, and an electrolyte wherein lithium ions can be transferred is characterized in that the lithium electrode is so arranged to be out of direct contact with the negative electrode, and that lithium can be supplied to the negative electrode by flowing a current between the lithium electrode and the negative electrode through an external circuit. With this structure, problems such as non-uniform support of lithium by the negative electrode, deformation of a cell, and increase in temperature of an electrolytic solution before completely sealing a cell can be easily solved. A method for using the electrical storage device is characterized in that, by using the existing lithium electrode as a reference electrode, the positive electrode potential and negative electrode potential can be measured and the potential of the positive or negative electrode can be controlled when the electrical storage device is charged or discharged. Consequently, the potentials of the positive electrode and negative electrode can be monitored, and thus it can be easily determined whether deterioration of the electrical storage device is caused by the positive electrode or by the negative electrode. It also becomes possible to control the device according to the potential difference between the negative electrode and reference electrode, namely the negative potential. When lowering of characteristics such as increase in the internal resistance occurs, an appropriate amount of lithium can be supplied to the negative electrode and/or positive electrode again through the lithium electrode.

(続葉有)



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本願発明の蓄電装置は、正極、負極、およびリチウム極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備え、前記リチウム極は、前記負極と直接接触しないよう配置されており、外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極との間に電流を流すことにより、前記負極にリチウムを供給できることを特徴とする。これにより、負極へのリチウムの担持むら、セルの変形、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題を容易に解決できる。さらに、本願発明の蓄電装置の使用方法是、前記存在リチウム極を参照極として用い、正極電位、負極電位を測定、および蓄電装置の充放電時に正極または負極の電位を制御できることを特徴とする。これにより、正極および負極の電位をモニターすることが可能となり、蓄電装置が劣化した場合、正極起因か負極起因かの解析が容易となると共に、負極と参照極間の電位差、つまり負極電位にて制御することも可能となる。更には、内部抵抗等の上昇など特性が劣化した場合、リチウム極によって再度負極及び/または正極に適切な量のリチウムを供給することができる。

## 明 細 書

## 蓄電装置および蓄電装置の製造方法

## 技術分野

本発明は、負極へリチウムイオンを担持させる際の担持むらや、負極の変形を容易に防止できる蓄電装置およびその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金（以下、リチウム金属等と略する）を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレータを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特長としている。

リチウムイオン二次電池は主に携帯電話やノートパソコン用途に用いられており、更なるエネルギー密度の向上が求められている。主には正極、負極それぞれの放電容量の増大と充放電効率の向上、および電極密度の向上が検討されている。

一般的にセル設計を行う際には正極の充電量と負極の充電量が一致するようにそれぞれの電極の厚み、密度を決定する。したがってセルの放電容量は正極もしくは負極の充放電効率の低い方の効率によって決ることになり、充放電効率が高いほどセル容量は大きくなるのである。

リチウムイオン二次電池における負極として、錫系の酸化物やポリアセン系有機半導体（以下PASと称する）等のアモルファス材料を用いた負極の研究、開発もなされている。例えばPASは、芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体が挙げられる。また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有するPASを得ることもできる。

これらアモルファス材料は高容量であるものの、不可逆容量も大きい。このため、通常のリチウムイオン二次電池と同じ構成だと、負極容量は100%利用可能であるが、正極容量としては60%～80%程度しか利用できないため、あまり高容量にはならなかった。

これに対し、本発明者等は特開平8-7928号公報等に記述の方法により、予め負極PASにリチウムを担持させることにより、高容量化を達成した。予め負極PASにリチウムを担持させることにより、通常設計だと、正極容量としては60%～80%程度しか利用できなかったところ、正極、負極の放電容量を共に100%利用可能とし、高容量化を図っている。

このようにリチウムイオン二次電池は高容量であり有力な電源として研究され、主にノート型パソコンや携帯電話の主電源として実用化されている。中でも携帯電話は小型化、軽量化が進み、主電源として用いられているリチウムイオン二次電池にも薄型化、軽量化が求められてきた。その結果、角型電池の外装ケースは鉄からアルミニウムへと転換され大幅な軽量化が進んでいる。更に、電池の厚みも4mmや3mmといった薄いものが要求されるようになり、アルミニウムのラミネートフィルムを外装材として用いたフィルム電池の採用が加速されている。また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電による再生可

能エネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソリン車にかわる電気自動車用の電源（メイン電源と補助電源）の開発が盛んに行われている。またこれまで自動車の電装設備の電源としては鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウィンドウやステレオなど設備が充実してきたこともあり、エネルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。同時に、これら大型の電池の形状もこれまで主流であった円筒型や角型からラミネートフィルムを外装に用いた薄型の構成が求められるようになってきている。これは家庭に設置されるロードコンディショナーや車載等のように限られたスペース内に設置しなければならない場合において、場所の制約を受けにくく有効であり検討が進められている。

このように、フィルム型のリチウムイオン二次電池は、高容量の省スペース型電源として各分野での採用が進んでいる。

リチウムイオン二次電池の負極に予めリチウムイオンを担持させる方法としては、リチウムイオン二次電池とは別に金属リチウムを対極としたセルを組み、所定量リチウムを負極に担持させる方法があるが、生産工程が煩雑となり好ましくない。

これに対し、工業的に簡便な方法として、セル内に配置したリチウムと負極を電気化学的に接触させる方法が提案されている。当該方法においては、正極集電体および負極集電体として例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用いることにより、リチウムと負極との電気化学的接触によるリチウムの担持をスムーズに進行させることができる。さらにリチウムを負極あるいは正極に対向させて配置することによりスムーズにリチウムを担持できる。

しかし、リチウムと負極を電気化学的に接触させる方法では、リチウム近傍に配置された負極とリチウムから離れて配置された負極との間や、一枚の負極の中でも中央と端とに担持むらが生じる場合があった。また、リチウムが所定量担持されたかどうかの確認する方法がなく、蓄電装置の電圧を参考にするしかなかった。

また、リチウムと負極を電気化学的に接触させる方法では、電解液を注入した

時点でリチウムの担持が開始されるが、電解液を注入した時点ではまだ電極がしっかりと固定されていないので、負極が波打った状態で剛直化してしまうという問題がある。

特に、アルミニウムのラミネートフィルムを外装材として用いた薄型のフィルム型蓄電装置では外装容器からの接圧が弱いので、この傾向が著しく、電極の歪み、しわ等はそのままセルの歪みとなって現れる。電極が波打った状態でリチウムが担持されると波打ったまま剛直になるため、セルも歪み、電池性能は低下する。

また、リチウムの担持が開始されると負極は発熱するため電解液の温度が上昇するが、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度が上昇すると、溶媒が蒸発する等して不具合を生じてしまう。特に、2種類以上の溶媒を混合している場合、溶媒の組成が変化することもありセル間に特性のバラツキが生じることもある。

したがって、本発明の目的は、容易に製造可能であり、かつ、所定のリチウムが担持されたかの確認ができること、及び充放電時に正極または負極の電位を制御可能であること、更にはリチウムイオンの担持むらや、負極の変形を容易に防止できる蓄電装置、およびその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

上記課題を解決し、目的を達成するため、請求の範囲第1項に記載の発明にかかる蓄電装置は、正極、負極、およびリチウム極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備え、前記リチウム極は、前記負極および／又は正極と直接接触しないよう配置されており、外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極および／又は正極との間に電流を流すことにより、前記負極および／又は正極にリチウムを供給できることを特徴とする。

この請求の範囲第1項に記載の発明によれば、負極および／又は正極へのリチウムの担持むら、セルの変形、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題を容易に解決できる。

例えば、負極へリチウムを担持させる場合には、従来は、セル内に配置したりチウムと負極を電気化学的に接触させていたため、電解液を注入した時点でリチウムの担持が開始され、リチウムが担持され易い部位と担持されにくい部位とで担持むらが生じたり、負極が波打った状態で剛直化されてしまうといった問題があった。本発明では、外部回路を通じてリチウム極と負極との間に電流を流すことによりリチウム担持が開始されるため、リチウム担持時点を容易にコントロールでき、例えば、外装容器で封止後、正極、負極の平坦性をとった状態で負極にリチウム担持を開始でき、表面の平坦性が高い蓄電装置を容易に製造できる。

また、従来の方法では、蓄電装置が完全に封止されていない状態でリチウムの担持が開始され、電解液の温度が上昇して、溶媒が蒸発する等の不具合があったが、本発明では、リチウム担持時点を容易にコントロールできるため、蓄電装置が完全に封止されていない状態での電解液の温度上昇を容易に回避できる。

また、従来の方法では、セル内に配置したりチウムと負極を電気化学的に接触させていたため、リチウムと負極との電位差が0 Vになっていた。リチウムの抵抗を考えると負極の電位は0 Vよりも高い状態であったことからリチウム担持に時間を要していたが、本発明では、負極とリチウム極との間に外部回路を通じて電流を流すことができるため、例えば負極とリチウム間にマイナス電圧を印加して、強制的にリチウムを担持可能であり、リチウム担持に要する時間を短縮できる。

また、従来の方法では、セル内に配置したりチウムと負極を電気化学的に接触させていたため、電解液を注入した時点でリチウムの担持が開始され、初期には部分的に大電流が流れるため、苔状の金属リチウムが負極の一部に発生しショートの原因になることもあったが、本発明では、負極とリチウム極との間に外部回路を通じて流す電流の制御が可能であることから、苔状の金属リチウムが発生しない電流にて担持させることもできる。

また、本発明の蓄電装置は、本蓄電装置とは別に金属リチウムを対極としたセルを組んで所定量リチウムを負極に担持させる方法のような煩雑な製造工程を必要とせず、容易に製造可能である。

また、該リチウム極は負極および／又は正極にリチウムを供給できれば良く、例えば負極へのリチウムの担持は上述のようにセル内に配置したリチウムと負極を電気化学的に接触させて担持させ、該リチウム極は参照極として用いることもできる。その際は、封止前にリチウムの担持が開始されるので上述のような問題があるが、所定量のリチウムが負極に担持されたかどうかの確認が、リチウム極と負極間の電位差を測定することにより、適切に把握することが可能となる。この場合、負極へリチウムを供給するためのリチウム極と参照極としてのリチウム極の双方を同時に備えることが、リチウムの担持むら、セルの変形を抑制しリチウムの担持量を把握する上で更に好ましい。

また、請求の範囲第2項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記電解質として、リチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用いることを特徴とする。

この請求の範囲第2項に記載の発明によれば、電解質として、リチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用いるため、高電圧でも溶媒が電気分解することがなく、好ましい。

また、請求の範囲第3項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記正極、負極を、それぞれ正極集電体、負極集電体上に形成し、前記正極集電体および負極集電体にそれぞれ表裏面を貫通する孔を備えたことを特徴とする。

この請求の範囲第3項に記載の発明によれば、当該貫通孔を通じてリチウムイオンが自由に各極間を移動できるため、リチウム極から負極および／又は正極へのリチウムの担持、および、充放電がスムーズに進行する。

また、請求の範囲第4項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記リチウム極が、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成されており、前記リチウム極の少なくとも一部が前記リチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることを特徴とする。

この請求の範囲第4項に記載の発明によれば、リチウム極の少なくとも一部をリチウム極集電体の気孔部に埋め込むことにより、リチウム極から負極および／又は正極にリチウムが担持されてリチウム極が消失しても、リチウム極の消失による電極間に生じる隙間が少なくなるので好ましい。



また、請求の範囲第5項に記載の発明にかかる蓄電装置は、ラミネートフィルムからなる外装容器を備えていることを特徴とする。

この請求の範囲第5項に記載の発明によれば、外装容器としてラミネートフィルムを用いることにより、蓄電装置を小型化、軽量化できるので好ましい。また、ラミネートフィルムで保護されたフィルム型蓄電装置は外装容器からの接圧が弱いので、特に電極の歪み、しわ等はそのままセルの歪みとなって現れやすかったが、請求の範囲第1項以下の本発明の構成により、これらの問題が容易に解決される。

また、請求の範囲第6項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記リチウム極が、前記負極および／または正極に対向するよう配置されていることを特徴とする。

この請求の範囲第6項に記載の発明によれば、リチウム極を負極および／または正極に対向するよう配置することにより、リチウム極から負極および／又は正極にスムーズにリチウムを担持でき、好ましい。

また、請求の範囲第7項に記載の発明にかかる蓄電装置は、正極および負極からなる電極対を3層以上積層した電極積層ユニットを備えたことを特徴とする。

この請求の範囲第7項に記載の発明によれば、正極および負極からなる電極対を3層以上積層することにより、蓄電装置の面積を大きくすることなく電極の表面積を増大できるため、コンパクトで内部抵抗が小さく、蓄電容量が大きくなり好ましい。

また、請求の範囲第8項に記載の発明にかかる蓄電装置は、正極および負極からなる電極対を捲回した電極積層ユニットを備えたことを特徴とする。

この請求の範囲第8項に記載の発明によれば、正極および負極からなる電極対を捲回することにより、蓄電装置の面積を大きくすることなく電極の表面積を増大できるため、コンパクトで内部抵抗が小さく、蓄電容量が大きくなり好ましい。

また、請求の範囲第9項に記載の発明にかかる蓄電装置は、キャパシタであることを特徴とする。

この請求の範囲第9項に記載の発明によれば、所定量のリチウムを予め負極に担持させることができる本発明の蓄電装置をキャパシタとして利用するので、負

極電位を下げることができ、蓄電容量が大きいキャパシタが得られ好ましい。

また、請求の範囲第10項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記正極が、正極活物質としてリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が、正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であり、かつ、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいキャパシタであることを特徴とする。

この請求の範囲第10項に記載の発明によれば、正極活物質の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極活物質を用い、かつ、正極活物質重量を負極活物質重量よりも重くすることにより、キャパシタの静電容量および容量を増大できる。また、負極に負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有せしめているので、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムを予め負極に担持させることで、負極電位をより低くでき、キャパシタの耐電圧を高め、エネルギー密度を向上することができる。また、負極電位を低下させることにより、正極の放電における電位変化量を更に大きくすることが可能となる。

また、請求の範囲第11項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体であることを特徴とする。

この請求の範囲第11項に記載の発明によれば、負極活物質として用いるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体が、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造（高次構造）であるため、急速充電、急速放電に対し優れた特性を有する蓄電装置が得られ、好ましい。

また、請求の範囲第12項に記載の発明にかかる蓄電装置は、前記リチウム供給工程終了後になおりチウム極に一部のリチウムが存在していることを特徴とする。

この請求の範囲第 1 2 項に記載の発明によれば、負極および／又は正極にリチウムを担持させた後に、同じリチウム極を参照極として用いることが可能となり、蓄電装置の構成が簡便となり好ましい。そして、この存在するリチウムを蓄電装置の容量の再生に用いることができる。

また、請求の範囲第 1 3 項に記載の発明にかかる電気機器は、請求の範囲第 1 項～1 2 までの蓄電装置を装備した電気機器であり、家庭一般の電気機器を初めとし、電気自動車や自転車などの乗り物、自然エネルギーの蓄電用の機器等にも用いられる。

また、請求の範囲第 1 4 項に記載の発明にかかる蓄電装置の製造方法は、互いに直接接触しないよう配置された正極、負極、リチウム極の 3 極、およびリチウムイオンを移送可能な電解質を、外装容器で封止する蓄電装置組立工程、前記外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極および／又は正極との間に電流を流すことにより、前記リチウム極から前記負極および／又は正極にリチウムを供給するリチウム供給工程、を含むことを特徴とする。

この請求の範囲第 1 4 項に記載の発明によれば、正極、負極、リチウム極の 3 極を備えた蓄電装置を組み立てた後、外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極および／又は正極との間に電流を流すことにより、前記リチウム極から前記負極および／又は正極にリチウムを供給することにより、負極および／又は正極へのリチウムの担持むら、セルの変形、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題を容易に解決できる。

また、請求の範囲第 1 5 項に記載の発明にかかる蓄電装置の製造方法は、前記リチウム供給工程終了後、リチウム極における全量のリチウムが溶出することを特徴とする。

この請求の範囲第 1 5 項に記載の発明によれば、リチウム供給工程終了後、リチウム極に存在する全量のリチウムがリチウムイオンとして消費されるため、安全性の高い蓄電装置が得られる。また、リチウムの供給は、リチウム極と負極および／又は正極と短絡させれば良いため、リチウム供給工程が簡便である。

また、請求の範囲第 1 6 項に記載の発明にかかる蓄電装置の製造方法は、前記

リチウム供給工程終了後、リチウム極に一部のリチウムが存在することを特徴とする。

この請求の範囲第16項に記載の発明によれば、リチウム極には過剰のリチウム金属が用意されているため、所定量のリチウムをスムーズに供給することが可能となる。全量のリチウムを消費する場合は、通常リチウム金属等の面積が徐々に小さくなるためリチウム極の抵抗が上昇し、全量消費するのに時間を要していたが、この発明では所定量のリチウムを消費してもリチウム金属の面積は変化しないためスムーズに供給することが可能となるのである。

また、請求の範囲第17項に記載の発明にかかる蓄電装置の使用方法は、前記存在リチウム極を参照極として用い、正極電位、負極電位を測定、および蓄電装置の充放電時に正極または負極の電位を制御できることを特徴とする。

この請求の範囲第17項に記載の発明によれば、蓄電装置を充放電している際に参照極を用いて、正極および負極の電位をモニターすることが可能となり、蓄電装置が劣化した場合、正極起因か負極起因かの解析が容易となる。更には蓄電装置の充放電制御は正極と負極間の電圧制御でなく、負極と参照極間の電位差、つまり負極電位にて制御することも可能となる。例えば、蓄電装置の充電時に負極電位が0Vを下回る前に充電を終了させることも可能である。

また、請求の範囲第18項に記載の発明にかかる蓄電装置の使用方法は、前記蓄電装置の使用後、或いは特性劣化後に、前記外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極及び／または正極との間に電流を流すことにより、前記リチウム極から前記負極及び／または正極にリチウムを供給することを特徴とする。

この請求の範囲第18項に記載の発明によれば、前記蓄電装置を使用していくうちに内部抵抗等の上昇など特性が劣化した場合、再度負極及び／または正極に適切な量のリチウムを供給することにより、蓄電装置の内部抵抗の改善と容量の再生ができる。

本発明の蓄電装置は、正極、負極、およびリチウム極の3極を有することを特徴とする。本発明の蓄電装置は、外部回路を用いて負極および／又は正極とリチウム極との間に電流を流すことにより、負極および／又は正極にリチウムを担持

させることができるため、負極および／又は正極へのリチウムの担持むら、セルの変形、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題を容易に解決できる。

リチウム極に対し負極に 0 V の電圧を印加すると、リチウム極に電流が流れ込み、リチウム極から溶出したリチウムイオンは電解質中を移動して負極に担持される。

「正極」とは放電の際に電流が流出し、充電の際に電流が流入する側の極、「負極」とは放電の際に電流が流入し、充電の際に電流が流出する側の極を意味し、放電時には、負極に担持されたリチウムイオンが抜け出し、電解質中を移動して正極に担持される。また、充電時には、正極に担持されたリチウムイオンが再び負極に担持される。

まず、本発明の蓄電装置の内部構造から説明する。第 1 図は、本発明の蓄電装置の内部構造を示す斜視図である。第 1 図においては、蓄電装置の内部構造は実線で、蓄電装置の外装容器は破線で記載してある。本発明の蓄電装置は、ラミネートフィルム 4、5 の内部に正極 1、負極 2、リチウム極 7 及びセパレータ 3 を積層した三極積層ユニットを設置し、リチウムイオンを移送可能な電解液を注液した後に 2 枚のラミネートフィルム 4、5 を熱融着等により封止した構成となっている。

第 1 図に示すように、正極集電体 1 a 上には、正極活物質等を含む正極合材 1 c が成形された正極 1 と負極集電体 2 a 上には負極活物質等を含む負極合材 2 c が成形された負極 2 とは、互いに直接接しないようセパレータ 3 を介し積層され、電極積層ユニット 6 を形成している。電極積層ユニット 6 の上部には、リチウム極集電体 7 a の片面にリチウム金属 7 c を圧着して貼り付けたリチウム極 7 が、負極 2 と直接接しないようセパレータ 3 を介して設置され、三極積層ユニットを形成している。本発明においては、負極 2 とリチウム極 7 とはセル内で接触させない構造とすることが重要である。負極 2 とリチウム極 7 を接触させてしまうと、電解質を注入した時点でリチウムの担持が開始され、負極へのリチウムの担持むら、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題が生じ

るため好ましくない。

第2図は、第1図の蓄電装置の底面図であり、第3図は、第2図のI-I'断面図である。第3図において、電極積層ユニット6は、各4層の正極1および負極2を有するが、電極積層ユニットの構造は特に限定されず、少なくとも1層の正極及び負極を備えていれば、正極、負極の層数に特に限定はない。

また、第3図において、三極積層ユニット8は、電極積層ユニット6の上部にリチウム極7を配置されているが、リチウム極の位置、層数、形状はこれに限定されない。ただし、スムーズにリチウムを担持するためには、リチウム極を負極あるいは正極に対向させて配置することが好ましい。

本発明の蓄電装置では、負極とリチウム極とはセル内で接触させない構造となっている。第1図の例では、正極1、負極2、リチウム極7がそれぞれ直接接触しないよう、各極の間にはセパレータ3が設けられている。セル内部にはリチウムイオンを移送可能な液状の電解質が充填されており、各極を隔てるセパレータ3にも電解質が含浸されている。電解質は、通常液状であってセパレータ3に含浸されるが、セパレータ3を用いない場合等には、正極1、負極2、リチウム極7をそれぞれ直接接触させないため、また、電解質の漏液を防止するため、電解質をゲル状または固体状にして用いることもできる。

上記正極集電体1a、負極集電体2a及びリチウム極集電体7aは、それぞれが表裏面を貫通する孔（図示せず）を備えており、当該貫通孔を通じてリチウムイオンが自由に各極間を移動できる。このため、リチウム極から負極へのリチウムの担持がスムーズに進行する。また、充放電時の正極、負極間のリチウムイオンの移動もスムーズに進行する。

第2図に示すように、各正極集電体1a、負極集電体2a及びリチウム極集電体7aは、端子接続部A'、B'、C'となる引き出し部を有している。正極集電体1aの端子溶接部A'（2枚）と正極端子1b、負極集電体2aの端子溶接部B'（3枚）と負極端子2b、リチウム極集電体7aの端子溶接部B'（1枚）とリチウム極端子7bとはそれぞれ溶接されている。

ラミネートフィルム4および5の封止は正極端子1b、負極端子2b、リチウ

ム極端子 7 b を挟み込んだ状態で行われ、正極端子 1 b、負極端子 2 b 及びリチウム極端子 7 b は、ラミネートフィルム 4、5 にそれぞれ第 2 図に示す熱融着部 A、B 及び C にて熱融着されている。すなわち、第 2 図の例では、蓄電装置は、ラミネートフィルム 4、5 と各端子との熱融着部 A、B、C、および、ラミネートフィルム 4 と 5 との熱融着部 D にて封止されている。従って、ラミネートフィルム 4 と 5 の間から電池の外部へ正極端子 1 b、負極端子 2 b、リチウム極端子 7 b が出ており、正極 1、負極 2、およびリチウム極 7 は、各端子を通じて外部回路と接続可能な状態となっている。

正極端子 1 b、負極端子 2 b、及びリチウム極端子 7 b の形状、サイズは特に限定されないが、限られたセル容積内において充分気密性がとれる範囲で、できるだけ厚く、巾が広い方が端子の抵抗が小さくなり好ましい。各端子の形状、サイズは目的とするセルの特性に応じて適宜選定することが好適である。

上述のように、各集電体 1 a、2 a、7 a は、それぞれが表裏面を貫通する孔を備えており、当該貫通孔を通じてリチウムイオンが自由に各極間を移動できる。例えば負極端子 2 b、及びリチウム極端子 7 b を通じてリチウム極 7 に対して負極 2 に 0 V の電圧を印加すると、リチウム金属 7 c から電解質中に溶出したリチウムイオンが各集電体 7 a、2 a、1 a の貫通孔を通じて移動し、負極合材 2 c に担持される。また、放電時には、負極合材 2 c に担持されたリチウムイオンが抜け出し、電解液中を移動して正極合材 1 c に担持されるが、この際、正極端子 1 b、負極端子 2 b を通じて電流を取り出すことができる。また、充電時には、正極端子 1 b、負極端子 2 b を通じて正極 1 と負極 2 の間に電圧を印加すれば、正極合材 1 c にドーブされたリチウムイオンが再び負極合材 2 c に担持される。

リチウム極 7 に対して負極 2 に 0 V の電圧を印加すると、リチウム金属 7 c はリチウムイオンを放出し、減少していく。蓄電装置内に配置させるリチウム金属 7 c の量（リチウム極に含有されるリチウム）は目的とする負極の静電容量が得られるだけの量があれば充分であるが、それ以上の量を配置させた場合はリチウム金属 7 c から所定量だけ担持させた後、リチウム金属 7 c を蓄電装置内に一部存在させておいても良い（静電容量の定義については後述する）。リチウム金属 7

cを一部存在させる場合はリチウム極7を参照極として正極や負極の電位を確認するために使用することも可能である。ただし、安全性を考慮すれば必要量のみ配置し、全量を負極に担持させた方が好適であるが、目的に応じてリチウム量は適切に設定することが望ましい。

以下、本発明の蓄電装置について下記の順に詳細に説明する。

〔A〕負極、〔B〕正極、〔C〕正極集電体及び負極集電体、〔D〕リチウム極、〔E〕リチウム極集電体、〔F〕電解質、〔G〕外装容器、〔H〕蓄電装置の各種用途、〔I〕内部構造の具体例、〔J〕蓄電装置の製造方法。

#### 〔A〕負極

本発明の蓄電装置において、負極は、負極合材と負極集電体から構成され、負極合材にはリチウムを可逆的に担持できる負極活物質を含有する。

負極活物質は、リチウムを可逆的に担持できるものであれば特に限定はされず、例えばグラファイト、種々の炭素材料、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を挙げることができる。

ポリアセン系有機半導体（PAS）のようにリチウムの挿入に伴ない、電位がなだらかに低下し、また、リチウムの脱離に伴なって電位が上昇するいわゆるアモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウム量を増加させるほど、電位が低下するので得られるキャパシタの耐電圧（充電電圧）が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度（放電カーブの傾き）が低くなるため、容量が若干大きくなる。よって、求められるキャパシタの使用電圧に応じて、リチウム量は活物質のリチウム吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ましい。

PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造（高次構造）であるため急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極活物質として好適である。

本発明においては負極活物質として、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であっ

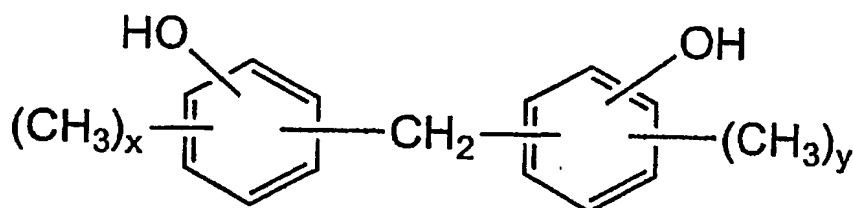


て、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用いることが好ましい。

ここで芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物を意味する。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。

例えば、下記式

【化1】



(ここで、x及びyはそれぞれ独立に、0、1または2である)  
で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、上述のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、すべて用いることができる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、例えば次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子／炭素原子の原子比（以下 $\text{H}/\text{C}$ と記す）が $0.5 \sim 0.05$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.10$ の不溶不融性基体を得ることができる。

また、上述の方法で、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\text{BET}$ 法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化することで高比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、 $350 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度まで、好ましくは $400 \sim 750^{\circ}\text{C}$ の適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより、上記 $\text{H}/\text{C}$ を有し、かつ例えば $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\text{BET}$ 法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、 $\text{X}$ 線回折（ $\text{Cu K}\alpha$ ）によれば、メイン・ピークの位置は $2\theta$ で表して $24^{\circ}$ 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41 \sim 46^{\circ}$ の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングすることができることから、電池用活物質として有用である。

本発明における負極は、上記の $\text{PAS}$ 等の負極活物質を含有し、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある負極活物質をバインダーで成形したものとすることが好ましい。このバインダーとしては、例えば $\text{SBR}$ 等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができ、これらの中で

もフッ素系バインダーを用いることが好ましい。特に、フッ素原子／炭素原子の原子比（以下、F／Cと記す）が1.5未満0.75以上であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、1.3未満0.75以上のフッ素系バインダーを用いることが更に好ましい。

上記フッ素系バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体、エチレンー4フッ化エチレン共重合体、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

上記ポリフッ化ビニリデンの場合、F／Cは1であり、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が50%のとき、80%のとき、それぞれF／Cは1.25、1.1となる。更に、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が50%のとき、F／Cは0.75となる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が50%以上のフッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

これらのバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能（容量）を充分に利用することができる。

また、上記負極活物質に、必要に応じてアセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。

#### 〔B〕正極

本発明の蓄電装置において、正極は、正極合材と正極集電体から構成され、正極合材には正極活物質が含まれる。上記正極活物質は、リチウムイオンおよび／又は、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できるのであれば特に限定されず、例えば活性炭や導電性高分子、ポリアセン系物質等を挙げることができる。そして、これらの中でも、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（以下PASと称す）を用いることが、高容量を得ることができ好ましい。

本発明における正極は、上記正極活物質に、必要に応じて導電材、バインダー等を加え成形したものであり、導電材、バインダーの種類、組成等は、適宜設定することができる。

上記導電材としては、例えば活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素系のものを好適に用いることができる。この導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2～40%の割合で加えることが適当である。

また、上記バインダーは、後述の電解液に不溶のものであればよく、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を好ましく用いることができる。そして、その混合比は、上記活物質に対して20%以下とすることが好ましい。

#### 〔C〕正極集電体及び負極集電体

本発明における正極集電体及び負極集電体は、特に限定されないが、それぞれに表裏面を貫通する孔を備えているものが好適であり、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、網、発泡体等を挙げることができる。この貫通孔の形態、数等は特に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に途断されることなく電極の表裏間を移動できるように、適宜設定することができる。

本発明においては、リチウム極を用いて負極および／又は正極の電位測定や、蓄電装置の充放電時に正極または負極の電位を制御することも可能である。その時、参照極を用いた正極または負極の電位をより精度良く測定するためには、集電体に孔のない箔を用いた場合よりも、正極集電体および負極集電体には表裏面を貫通する孔を備えている方が好ましい。

この電極集電体の気孔率を、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。この気孔率が高い場合、負極にリチウムを担持させる時間が短く、むらも生じにくく望ましいが、その開口部に活物質に保持させることが困難であり、また、電極の強度が弱いため電極作成歩留まりが低下してしまう。更に、開口部、特にエッジの活物質は脱

落を起こしやすく、電池の内部短絡を引き起こす要因となる。

一方、気孔率が低い場合、負極にリチウムを担持させるまでに時間がかかるものの、電極の強度が強く、活物質の脱落も起こりにくいため電極歩留まりも高くなる。集電体の気孔率や孔径は電池の構造（積層タイプや捲回タイプなど）や生産性を考慮し、適宜選定することが望ましい。

また、電極集電体の材質としては、一般に有機電解質電池に提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。

#### 〔D〕 リチウム極

本発明の蓄電装置において、リチウム極は、リチウム金属とリチウム極集電体とから構成される。本発明のリチウム金属としては、リチウム金属以外にもリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質を含む。

従来、負極に所定量のリチウムが担持させる方法としては、セル内にてニッケル、銅、ステンレス等の導電物質を介し、あるいは負極集電体上にリチウム金属をはり付けることにより接触させる方法が用いられていたが、この場合、電解液の注入により正極、負極が十分に固定されていない（接圧が取れていない）状態ですべての負極とリチウムが電気化学的に接触し、負極活物質へのリチウムの担持が開始されてしまうので好ましくない。本発明においては、セル内では、リチウム極と負極とが互いに独立するように配置することが好適である。

目的に応じてリチウム量は適切に設定することが望ましい。例えば、リチウム金属の厚みが、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $80 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 160 \mu\text{m}$ である。

#### 〔E〕 リチウム極集電体

本発明においては、リチウム極を、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上にリチウム金属を貼り付けた構成とすることが好ましい。ここで、リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いることが好ましい。

リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いる場合、

リチウム金属の少なくとも一部がリチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることが好ましい。好ましくは、導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の80%以上を充填して配置する。これにより、リチウムが担持されても、リチウム金属の消失による電極間に生じる隙間が少なくなり、リチウムが負極活物質にスムーズに担持されることとなる。

負極に担持されるリチウム量は、使用する負極材、蓄電装置に求める特性により都度決定することができる。

リチウム極を形成したリチウム極集電体は、負極および／又は正極に対向するように配置することが好ましい。このように配置することで、リチウムを負極および／又は正極にスムーズに担持させることができる。例えば、リチウム極を電極積層ユニットの断面方向に配置し、負極端子とリチウム極端子を短絡させて負極活物質にリチウムを担持させることも可能であるが、この場合負極の幅が長いと電極内での担持むら（ドープむら）が大きくなるので、セル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウムの位置を選択しなければならない。

本発明の蓄電装置においては、負極および／又は正極に担持させるリチウム極を特定位置に局所的に配置することにより、セル設計上の自由度及び量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を付与できる。

#### 〔F〕電解質

本発明の蓄電装置に用いる電解質としては、リチウムイオンを移送可能な電解質を用いる。このような電解質は、通常液状であってセパレータに含浸されるが、セパレータを用いない場合等には、正極、負極、リチウム極がそれぞれ直接接触しないようにするため、また、漏液を防止するため、電解質をゲル状または固体状にして用いることもできる。セパレータとしては、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体等を用いることができる。

リチウムイオンを移送可能な電解質としては、高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在できるという観点から、リチウム塩の非プロトン性有機溶媒を用いることが好ましい。

この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

上記の単一あるいは混合溶媒にリチウムイオン源となる支持電解質を溶解させることによりリチウムイオンを含有する電解質が得られる。リチウムイオン源となる支持電解質としては、例えば  $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  等が挙げられる。

上記の支持電解質及び溶媒は、充分に脱水された状態で混合され、電解質とするのであるが、電解質中の支持電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも  $0.1$  モル/l 以上とすることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5$  モル/l の範囲内とすることが更に好ましい。

#### 〔G〕外装容器

本発明の蓄電装置の外装容器の材質は特に限定されず、一般に電池に用いられている種々の材質を用いることができ、鉄、アルミニウム等の金属材料、フィルム材料等を使用できる。また、外装容器の形状も特に限定されず、円筒型や角型など、用途に応じて適宜選択することができる。蓄電装置の小型化、軽量化の観点からは、アルミニウムのラミネートフィルムを用いたフィルム型の外装容器を用いることが好ましい。

一般的なフィルム電池は、外装材として外側にナイロンフィルム、中心にアルミニウム箔、そして内側に変性ポリプロピレン等の接着層を有した3層ラミネートフィルムを用いている。ラミネートフィルムは中に入る電極等のサイズ、厚みに合わせて深絞りされているのが一般的であり、内部に正極、負極及びセパレータを積層または捲回したユニットを設置し、電解液を注液した後、ラミネートフィルムを熱融着等により封止した構成となっている。その際、ラミネートフィルムの間から電池の外部へ正極端子（主に厚さ  $100 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔）および負極端子（主に厚さ  $100 \mu\text{m}$  のニッケル箔）をそれぞれ出す事が可能である。

つまり、ラミネートフィルムの封止は正極端子、負極端子を挟み込んだ状態で融着させるという簡便な方法でなされるのである。ただし、封止を十分な状態とするため、端子には上述のような薄い金属箔を用いたり、端子表面に予めシーラントフィルムを貼る等の工夫が必要である。

フィルム電池は外装容器からの接圧は円筒型や角型電池のような金属ケースを用いた電池より弱いので、電極の歪み、しわ等はそのままセルの歪みとなって現れる。負極はリチウムが担持されることにより剛直になるが、電極が波打った状態でリチウムが担持されると波打ったまま剛直になるため、セルも歪み、性能は低下する。しかし、万力等により正極、負極の平坦性をとった状態で負極にリチウムが担持されれば、負極は平坦性を保ったまま剛直になるため、セル自身の歪みもなくなり、性能を向上させることができる。

第1図では、外装容器としてラミネートフィルム4、5を用い、ラミネートフィルム5に三極積層ユニット8の厚み分の深絞りを施しているが、ラミネートフィルム4、5のいずれか、または両方に深絞りを施して構わない。第1図においては、ラミネートフィルムとして2枚一組のものをを用い、それらを内容物を覆うようにして重ね、重ねた外周部をヒートシールすることにより、内容物を密封している。

本発明では、第1図で用いたようなシート状フィルムに限定されず、筒状や袋状に予め成型済みのフィルム部材を用いても良い。筒状成型フィルム部材を用いる場合は、相対向する2辺をヒートシールすることによって内容物が密封されるし、袋状のフィルム部材を用いる場合には開口している一辺をヒートシールすることによって、内容物が密封される。

#### 〔H〕蓄電装置の各種用途

本発明の蓄電装置は、充放電可能な装置を意味し、具体的には、二次電池、キャパシタ等を意味する。本発明の蓄電装置をいずれの用途に用いる場合であっても、正極、負極、リチウム極の3極、及び、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた蓄電装置である点で基本構成は同じである。

以下、本発明の蓄電装置をキャパシタとして用いる場合を中心に説明する。一



一般的にキャパシタは正極、負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には約 3 V の電位を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3 V 近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は 3 V を境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

一方、本発明の蓄電装置をキャパシタとして用いる場合、正極にはリチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いることが好ましい。これは従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性炭も含まれる。そして、負極には正極活物質の単位重量当たりの静電容量の 3 倍以上の静電容量を有する負極活物質を用い、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重くした設計とすることが好ましい。

ここで、本願明細書において静電容量、容量については次のように定義する。セルの静電容量とはセルの放電カーブの傾きを示し単位は F（ファラッド）、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量をセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量にて割った値であり、単位は F/g、正極の静電容量とは正極の放電カーブの傾きを示し単位は F、正極の単位重量当たりの静電容量とは正極の静電容量をセル内に充填している正極活物質重量にて割った値であり、単位は F/g、負極の静電容量とは負極の放電カーブの傾きを示し単位は F、負極の単位重量当たりの静電容量とは負極の静電容量をセル内に充填している負極活物質重量にて割った値であり、単位は F/g である。

更にセル容量とはセルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位は C（クーロン）であるが、1 C は 1 秒間に 1 A の電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算して mA h 表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位

の差（正極電位変化量）と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmA h、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmA hである。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有する材料として、例えばPASが挙げられる。本発明者等はPASに400 mA h/gのリチウムを担持（充電）させた後に放電させると650 F/g以上の静電容量が得られ、また、500 mA h/g以上のリチウムを充電させると750 F/g以上の静電容量が得られることを見出した。

一般的な電気二重層キャパシタの正極、負極の単位重量当たりの静電容量は60～200 F/g程度であることからPASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。用いた正極の静電容量を考慮し、負極へのリチウムの充電量を適切に制御することにより正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重くなる組み合わせが最も効果が得られ好ましい。

ここで、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍未満であれば、正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さくなる。

また、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であっても、正極活物質重量が負極活物質重量より小さい場合は同様に従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さくなってしまい好ましくない。

本発明の請求の範囲第10項記載のキャパシタは以下の3つの効果により高容量化が達成されるのである。

第一の効果は、正極活物質の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極活物質を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなるのである。また別の設計によっ

ては、負極活物質の静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が大きくなりセルの静電容量および容量が大きくなる。

第二の効果は、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムを予め負極に担持させることにより、リチウムを予め負極に担持させた時点での正極電位が約 3 V であるのに対して負極電位が 3 V よりも低くなることである。

電解液が酸化分解するまでセルの電圧を上昇させた場合の電圧は正極電位によりほぼ決定される。通常のセル構成を有するキャパシタに比較して、リチウムを予め担持させた構成の本発明のキャパシタの方が耐電圧が高くなるが、これは負極電位が低いためである。言い換えるならば、通常のキャパシタの使用電圧が 2.3 ~ 2.7 V 程度であるのに対し本発明の構成は 3 V 以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上するのである。

そして第三の効果として、負極電位が低いことによる正極の容量増大が挙げられる。負極電位が低いことにより正極の放電における電位変化量を更に大きくすることが可能となる。設計次第では放電末期に正極電位は 3 V を下回り、例えば 2 V まで放電電位を下げることも可能となる（これは、3 V 放電までは主にアニオンの放出が起こり、3 V 以下ではリチウムイオンのドーピングが起こって電位が低下している）。

従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約 3 V までしか電位が下がらないが、これはその時点で負極電位も 3 V となり、セル電圧が 0 V になるためである。すなわち、正極電位が 2 V まで低下できる本発明の構成は 3 V までしか低下できない従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量になるのである。

#### 〔I〕内部構造の具体例

以下、本発明の蓄電装置の内部構造を具体例を挙げて説明する。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明にかかる実施の形態 1 を示す斜視図である。

第 2 図は、この発明にかかる実施の形態 1 を示す平面図である。

第 3 図は、第 2 図の I - I' 断面図である。

第4図は、第2図のII-II'断面図である。

第5図は、この発明にかかる三極積層ユニットの層構成の第1の例を示す断面図である。

第6図は、この発明にかかる三極積層ユニットの層構成の第2の例を示す断面図である。

第7図は、この発明にかかる三極積層ユニットの層構成の第3の例を示す断面図である。

第8図は、この発明にかかる実施の形態2を示す平面図である。

第9図は、この発明にかかる実施の形態3を示す平面図である。

第10図は、第9図のI-I'断面図である。

第11図は、第9図のII-II'断面図である。

第12図は、この発明にかかる実施の形態4を示す平面図である。

第13図は、第12図のI-I'断面図である。

第14図は、第12図のII-II'断面図である。

第15図は、この発明にかかる電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

第16図は、この発明にかかる電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

それぞれに付された符号の説明を以下にする。

1は正極、2は負極、1aは集電体（正極）、2aは集電体（負極）、1bは正極端子、2bは負極端子、1cは正極活物質とバインダーなどからなる正極合材、2cは負極活物質とバインダーなどからなる負極合材、3はセパレータ、4はラミネートフィルム、5はラミネートフィルム（深絞り）、6は電極積層ユニット、7はリチウム極、7aはリチウム極集電体、7bはリチウム極端子、7cはリチウム金属あるいはリチウム合金、8は三極積層ユニット、9a、9b及び9cは導線、10は電極捲回ユニット、Aは正極端子と外装フィルムの熱融着部、Bは負極端子と外装フィルムの熱融着部、Cはリチウム極端子と外装フィルムの熱融着部、Dは外装フィルムの熱融着部、A'は正極集電体の端子溶接部と正極端子

の溶接部、B' は負極集電体の端子溶接部と負極端子の溶接部、そしてC' はリチウム極集電体の端子溶接部とリチウム極端子の溶接部、(\*)はその示す幅だけ他の実施の形態と比べ実施の形態2で電極サイズを大きくとれることを表す。

発明を実施するための最良の形態

(実施の形態1)

第1図は、本発明の蓄電装置の実施の形態1を示す図であり、正極及び負極の外部端子をそれぞれ逆の一边から出し、正極端子とリチウム端子を同一辺から出したフィルム型キャパシタの斜視図である。第2図は実施の形態1の平面図であり、第3図は第2図のI-I'断面図であり、第4図は第2図のII-II'断面図である。

実施の形態1では、正極1および負極2からなる電極対を順次積層した電極積層ユニット6の上層にリチウム極7を設けることにより三極積層ユニット8を構成している。

実施の形態1では、3枚の負極集電体2a、2枚の正極集電体1aを用いて、電極積層ユニット6を構成している。電極積層ユニット6は、正極と負極が直接接触しないようセパレータ3を挟みこみながら、下層から順に、上面に負極2を設けた第1の負極集電体2a、両面に正極1を設けた第1の正極集電体1a、両面に負極2を設けた第2の負極集電体2a、両面に正極1を設けた第2の正極集電体1a、下面に負極2を設けた第3の負極集電体2aを順次積層されている。さらに、電極積層ユニット6上には、下面にリチウム極7を設けたリチウム極集電体7aが、セパレータ3を介して配置され、三極積層ユニット8を構成している。

第1図において、正極集電体1a、負極集電体2a、リチウム極集電体7aは、端子接続部A'、B'、C'となる引き出し部を有しており、端子接続部A'、B'、C'にて、正極端子1b、負極端子2b、リチウム極端子7bに溶接されている。端子溶接部となる引き出し部の形状は特に限定されない。この溶接は数枚の正極集電体（または負極集電体）の引き出し部を束ねて超音波溶接等により行うこと

が簡便で好適である。実施の形態 1 においては、正極端子 1 b 及び負極端子 2 b はそれぞれ逆の一辺から出ており、正極端子 1 b とリチウム端子 7 b が同一辺から出る構成になっているが、各端子の設置場所に制限はない。

実施の形態 1 では、電極積層ユニット 6 は、一对の正極と負極からなる電極対を 4 層有するが、電極積層ユニット 6 における電極対の層数は特に限定されず、1 層であっても、2 層以上設けてもよい。また、一对の正極と負極からなる電極対を捲回することにより、電極対を 2 層以上有する電極積層ユニット 6 を作成してもよい。

また、電極積層ユニット 6 は、少なくとも 1 層の正極と負極を有していれば、必ずしも正極と負極を一对づつ設ける必要はない。例えば、2 層以上の負極に対し 1 層の共通正極を設けることも可能である。

また、実施の形態 1 では、リチウム極 7 を電極積層ユニット 6 の上面に設けた三極積層ユニット 8 の例を示しているが、リチウム極 7 の位置は特に限定されず、最下層に設けてもよいし、最上層および最下層の両方に設けても良いし、電極積層ユニットの中間層に設けても良い。例えば、実施の形態 1 の三極積層ユニット 8 のかわりに、第 5 図～第 7 図に示す他の層構成からなる三極積層ユニット 8 としてもよい。

第 5 図は、三極積層ユニット 8 の他の層構成を示している。この図に示すように、リチウム極集電体 7 a にリチウム金属を圧着したリチウム極 7 は、正極 1、セパレータ 3 及び負極 2 を順次積層した電極積層ユニット 6 の下部に配置され三極積層ユニット 8 が形成されている。

第 6 図は、三極積層ユニット 8 の他の層構成を示している。第 6 図においては、リチウム極集電体 7 a にリチウム金属を圧着したリチウム極 7 を、電極積層ユニット 6 の上部及び下部にそれぞれ配置し三極積層ユニット 8 を形成している。

また、第 7 図に示す他の例では、リチウム極 7 を 2 つの電極積層ユニット 6 の真中に配置し三極積層ユニット 8 を形成している。

このように、積層タイプの電極配置においては、リチウム極 7 の配置位置を適宜変更することができる。

第5図～第7図に示した三極積層ユニット8内に積層された数枚の正極1、負極2、リチウム極7は、それぞれ1つに束ねられて導線9a、9b、9cに接続されている。導線9a、9b、9cは、例えば、正極端子1b、負極端子2b及びリチウム極端子7bである。各電極を導線へ接続する際、各電極の集電体の一部を束ねて超音波溶接等により行うことが簡便で好適である。

リチウム極から負極へリチウムを担持させる際は、例えば導線9b、9cを通じて負極とリチウム極との間に $-0.05\text{ V}$ 電圧を印加すると、リチウム極7に電流が流れ込み、リチウム極7から溶出したリチウムイオンは負極2に担持（ドープ）される。また、放電時には、負極2からリチウムイオンが放出され、正極1に担持されるが、この際、導線9a、9bを通じて電流を取り出すことができる。また、充電時には、例えば導線9a、9bを通じて正極1と負極2の間に $3\text{ V}$ 電圧を印加すれば、すなわち正極1に電流を流入させれば、正極1に担持されたりリチウムイオンは再び負極2に担持される。

#### （実施の形態2）

次に実施の形態2について説明する。第8図は実施の形態2の平面図である。実施の形態2は、3極の外部端子を同一辺から出したことを特徴し、この点以外は実施の形態1と同様の構成からなる。

実施の形態1と実施の形態2の共通の符号は同一の構成を示すため、ここでは異なる部分のみを詳細に説明する。実施の形態2において、正極端子1b、負極端子2b、リチウム極端子7bは同一辺から出ている。ラミネートフィルムのサイズが同じ場合、正極端子1b負極端子2b及びリチウム極端子7bを同一辺に設置する方が電極サイズを大きくできるため容量が大きくなり好適である。第2図に示す正極端子1b、リチウム極端子7bと、負極端子2bとを相対向する辺から出した実施の形態1と、第8図に示す3極の端子を同一辺から出した実施の形態2とを比較すると、(\*)で示す幅だけ実施の形態2では電極サイズを大きくとることができる。

#### （実施の形態3）

次に実施の形態3について説明する。第9図は、実施の形態3を示す平面図で

ある。実施の形態 3 は、中心に板状のリチウム極 7 を配置した巻き込み型構造を有するキャパシタの平面図である。第 10 図は第 9 図の I-I' 断面図であり、第 11 図は第 9 図の II-II' 断面図である。実施の形態 1 と実施の形態 3 の共通の符号は同一の構成を示すため、ここでは異なる部分のみを詳細に説明する。

実施の形態 3 においては、第 10 図に示すように、巻き込み型構造の中心に板状のリチウム極 7 を配置している。リチウム極 7 は、リチウム極集電体 7 a の両面に形成されている。正極 1 及び負極 2 は、それぞれリボン状の正極集電体 1 a、負極集電体 2 a の片面に形成されている。両面にリチウム極 7 が形成されたリチウム極集電体 7 a を芯にして、セパレータ 3、負極 2、セパレータ 3、正極 1 の順に重ねて楕円状に捲回した後にプレス成形されている。

(実施の形態 4)

次に実施の形態 4 について説明する。第 12 図は、実施の形態 4 を示す平面図である。実施の形態 4 は、最外周にリチウム極 7 を配置した巻き込み型構造を有するキャパシタの平面図である。第 13 図は第 12 図の I-I' 断面図であり、第 14 図は第 12 図の II-II' 断面図である。実施の形態 1 と実施の形態 4 の共通の符号は同一の構成を示すため、ここでは異なる部分のみを詳細に説明する。

実施の形態 4 においては、第 13 図に示すように、巻き込み型構造の電極積層ユニットの最外周にリチウム極 7 を配置している。正極 1 及び負極 2 は、それぞれリボン状の正極集電体 1 a、負極集電体 2 a の片面に形成されている。また、リチウム極 7 は、リチウム極集電体 7 a の片面にリチウム金属 7 c を貼り付けている。セパレータ 3、正極 1、セパレータ 3、負極 2 の順に重ねて捲回することにより巻き込み型構造の電極積層ユニットを形成した後、リチウム極集電体 7 a の片面にリチウム金属 7 c を貼り付けたリチウム極 7 のリチウム金属 7 c 側を内側にして一周捲回したものをプレス成形している。

#### 〔J〕蓄電装置の製造方法

以下、本発明の蓄電装置の製造方法の一例を示す。まず、正極、負極、リチウム極の製造工程から説明する。正極は、正極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、正極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。



負極も同様に、負極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、負集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。リチウム極は、リチウム金属を導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に圧着することにより形成する。

各層の厚さは用途によって適宜決めることができるが、一例を挙げれば、正極集電体、負極集電体の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、電極活物質のコーティングの厚さは片面につき $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。従って電極形成した後の（電極活物質＋電極集電体）の厚さは全体で $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度となる。また、リチウム極集電体の厚さは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、リチウム極となるリチウム金属の厚さは、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。

電極を形成した電極集電体は、乾燥させた後、蓄電装置の外装容器のサイズにあわせた幅にカットする。巻き込み型構造の電極積層ユニットを作成する場合は、リボン状にカットする。この際、端子溶接部として引き出し部を有する形状にカットしてもよい。

ついで、電極を形成した電極集電体を、正極、負極、リチウム極とが互いに直接接触しないようにセパレータを挟み込みながら、三極積層ユニットを組み立てる。第15図、第16図は電極積層ユニットの展開図であり、端子溶接部の形状と積層方向を示す。第15図は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部がそれぞれ逆の一辺から出ている例、第16図は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部が同一辺から出ている例である。ただし、正極と負極の端子の方向はこの2種類に限定されるものではない。

組み立てた三極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部と正極端子、負極集電体の端子溶接部と負極端子、リチウム極集電体の端子溶接部とリチウム極端子とをそれぞれ超音波溶接等により溶接する。

外部端子と溶接した三極積層ユニットを外装容器の内部へ設置し、電解質注入口を残して熱融着等により外装容器を閉じる。この際、外部端子は、外部回路と接続できるよう、少なくとも一部を外装容器の外部に露出させた状態とする。外装容器の電解質注入口から電解質を注入し、外装容器内部に電解質で充填した後、電解質注入口を熱融着等により閉じ、外装容器を完全に封止することにより、本

発明の蓄電装置が得られる。

かくして得られる本発明の蓄電装置は、例えば、負極端子とリチウム極端子を通じて、リチウム極と負極との間に電流を流すことにより、負極にリチウムを担持させることが可能である。負極とリチウム極との間に $-0.05\text{ V}$ 電圧を印加する（外部回路からリチウム極に電流を流す）ことにより、リチウム極から溶出したリチウムイオンは、電解質中を移動して負極に担持される。この際、万力等により正極、負極の平坦性をとった状態で負極にリチウムを担持すれば、負極は平坦性を保ったまま剛直になるため、セル自身の歪みもなくなり、セル性能が向上し好ましい。リチウムを予め負極に担持させるタイミングは、特に限定されないが、リチウムを負極に担持させる前に蓄電装置の充電を行うと正極電位が高くなり電解液の分解が起こる場合があるので、蓄電装置の充電前に負極端子とリチウム極端子を短絡させることが好ましい。

リチウム極から負極へリチウムイオンを担持させると、リチウム極のリチウム金属は序々に減少していくが、負極にリチウムイオンを担持した後もリチウム極のリチウム金属を一部存在させる場合は、リチウム金属の残存するリチウム極を参照極として正極や負極の電位を確認するために使用することも可能である。

すなわち、例えば負極電位が $0\text{ V}$ を下回った場合、負極表面にリチウム金属が電析を生じる場合があり、充電条件を決定する際には十分な注意が必要である。それに対し、本発明においては、リチウム極を参照極として使用可能な蓄電装置は充電時の負極電位を確認することができることから、充電過程において負極電位が、 $0\text{ V}$ を下回ることの無い様に制御できるのである。

さらに本発明においては、負極電位を確認と伴にセル容量測定後、リチウム極に存在するリチウム金属を再度、負極端子とリチウム極端子との間にポテンショガルバナスタットにより $0\text{ V}$ 印加し、負極活物質の単位重量当たりの適当量にリチウムイオンを再度担持させ、蓄電装置を高温負荷試験前の容量に再生することもできる。

（実施例）

実施例 1～3、比較例 1、2

## (負極の製造法)

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.22であった。

次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン120重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ40 μm (気孔率50%)の銅エキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後200 μmのPAS負極を得た。

## (正極の製造法)

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。このPASを水蒸気により賦活した後ナイロンボールミルで粉砕しPAS粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は1500 m<sup>2</sup>/gであり、元素分析により、そのH/Cは0.10であった。

上記PAS粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ40 μm (気孔率50%)のアルミニウムエキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後380 μmのPAS正極を得た。

## (負極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記負極を1.5 × 2.0 cm<sup>2</sup>サイズに4枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として1.5 × 2.0 cm<sup>2</sup>サイズ、厚み200 μmの金属リチウムを厚さ50 μmのポリエチレン製不織布をセパレータとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。充電電流1 m

Aにて負極活物質重量に対して400 mA h/g分のリチウムを充電し、その後1 mAにて1.5 Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2 V電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、653 F/gであった。

(正極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記正極を1.5 × 2.0 cm<sup>2</sup>サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ50 μmの紙製不織布をセパレータとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にとリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート (TEMA・BF<sub>4</sub>) を溶解した溶液を用いた。充電電流10 mAにて2.5 Vまで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、1 mAにて0 Vまで放電を行った。2.0 V～1.5 V間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ21 F/gであった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ85 F/gであった。

(電極積層ユニット1の作成)

厚さ200 μmのPAS負極と、厚さ380 μmのPAS正極を第15図に示すような形状でそれぞれ、5.0 × 7.0 cm<sup>2</sup> (端子溶接部を除く) にカットし、セパレータとして厚さ25 μmのセルロース/レーヨン混合不織布を用いて、第15図に示したように正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が10層になるよう積層した。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めし、正極集電体の端子溶接部(5枚)、負極集電体の端子溶接部(6枚)をそれぞれ巾20 mm、長さ50 mm、厚さ0.1 mmのアルミニウム製正極端子及びニッケル製負極端子に超音波溶接して電極積層ユニット1を得た。尚、正極は5枚、負極は6枚用いており、第1図に示すように、外側の2枚の負極は両面に成形された上記負極の片側をはがしたのものを用いた。厚さは120 μmである。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。

## (電極積層ユニット2の作成)

厚さ $200\mu\text{m}$ のPAS負極と、厚さ $380\mu\text{m}$ のPAS正極を第16図に示すような形状でそれぞれ、 $5.0\times 8.0\text{cm}^2$  (端子溶接部を除く) にカットし

、第16図に示したように正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ同じ側になるよう配置した以外は、電極積層ユニット1の作成と同様にして電極積層ユニット2を得た。

## 【0157】

## (セル1の作成)

3.  $5\text{mm}$ 深絞りした外装フィルムに第1図に示したように、リチウム極として、リチウム金属箔 ( $160\mu\text{m}$ 、 $5.0\times 7.0\text{cm}^2$ ) を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニット1の上部に1枚配置し三極積層ユニットを得た。尚、リチウム極集電体の端子溶接部 (1枚) に巾 $10\text{mm}$ 、長さ $50\text{mm}$ 、厚さ $0.1\text{mm}$ のニッケル製リチウム極端子を超音波溶接して、第1図に示すように正極端子と同じ向きになるように配置した。

上記三極積層ユニットを深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、外装ラミネートフィルムで覆い三辺を融着後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り一辺を融着させ、フィルム型キャパシタを8セル組立てた。組み立て後すぐに負極端子とリチウム極端子を短絡させた。

## (セル2の作成)

セル1の作成と同様に、リチウム極として、リチウム金属箔 ( $160\mu\text{m}$ 、 $5.0\times 8.0\text{cm}^2$ ) を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニット2の上部に1枚配置し、三極積層ユニットを得た。ただし、正極、負極及びリチウム極端子の方向は第5図に示すように同じ向きとした。上記三極積層ユニットを深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、

セル1の作成と同様にフィルム型キャパシタを8セル組立てた。組み立て後すぐに負極端子とリチウム極端子を短絡させた。

(セル3の作成)

セル1の作成と同様に、フィルム型キャパシタを8セル組立てた。組み立て後すぐに負極端子とリチウム極端子との間にポテンショガルバノスタットにより、 $-0.05\text{ V}$ 印加させた。

(セル4の作成)

セル1の作成において、リチウム極集電体の端子溶接部(1枚)と負極集電体の端子溶接部(6枚)とを超音波溶接してセル内部にて負極とリチウム極を短絡させ、巾10 mm、長さ50 mm、厚さ0.1 mmのニッケル製負極端子を超音波溶接した以外はセル1の作成と同様にフィルム型キャパシタを8セル組立てた。

(セル5の作成)

セル2の作成において、リチウム極集電体の端子溶接部(1枚)と負極集電体の端子溶接部(6枚)とを超音波溶接してセル内部にて負極とリチウム極を短絡させ、巾10 mm、長さ50 mm、厚さ0.1 mmのニッケル製負極端子を超音波溶接した以外はセル2の作成と同様にフィルム型キャパシタを8セル組立てた。

(セルの初期評価)

セル1～5の組み立て後3日間目に各1セルずつ分解したところ、セル3のリチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650 F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。残りのセル1, 2, 4, 5はリチウム金属が残っていた。

組み立て後7日間目に各1セルずつ分解したところ、いずれのセルもリチウム金属は完全に無くなっていたことから、全てのセルにおいて負極活物質の単位重量あたりに650 F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。

外部回路を用いて負極にリチウムを担持させる場合、負極端子とリチウム極端子との間にマイナス電圧を印加することにより、担持する速度を速める事ができた。ただし、印加するマイナス電圧が大きすぎると負極表面にリチウムが電析す

ることもあるので、注意が必要である。

(セルの特性評価)

セル 1 ～ 5 の厚みをマイクロメータで測定した後、それぞれ 1 0 0 0 m A の定電流でセル電圧が 3 . 3 V になるまで充電し、その後 3 . 3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 m A の定電流でセル電圧が 1 . 6 V になるまで放電した。この 3 . 3 V - 1 . 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。また、4 回目は 1 0 A 放電を行い、放電直後の I R ドロップからセルの直流抵抗の測定を行った。結果を表 1 に示す。ただし、データは 6 セルの平均である。

表 1

実施例 No.	セル厚み (mm)	セル容量 (mA h)	エネルギー密度 (Wh / l)	直流抵抗 (mΩ)
実施例 1 (セル 1)	3 . 8 2	9 1	1 5	2 5 . 6
実施例 2 (セル 2)	3 . 8 5	1 0 2	1 6	2 3 . 0
実施例 3 (セル 3)	3 . 8 3	9 2	1 5	2 6 . 1
比較例 1 (セル 4)	4 . 0 5	9 0	1 5	2 9 . 8
比較例 2 (セル 5)	4 . 1 1	1 0 1	1 6	2 8 . 2

フィルム電池外形サイズが同じでも、端子の取り方により活物質の充填率が変わり容量、エネルギー密度に差が現れる。端子はセル 2 またはセル 5 のように同方向にとる方がより高容量となり望ましい。

また、外部回路を通じてリチウムを担持させたセル 1 , 2 , 3 はセル表面が平滑であり且つ直流内部抵抗も低い、セル内部で短絡させたセル 4 , 5 はセル表面に反り、歪みがあり平均のセル厚みはセル 1 , 2 , 3 より厚くなった。特に電極エッジ部の歪みが大きくなる傾向にある。更に、直流内部抵抗もセル 1 , 2 ,

3 より大きい結果となった。

### 比較例 3

負極にリチウムを担持させない事以外は実施例 1 と同様に 6 セル組立てた。

上記 6 セルに、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流でセル電圧が 3. 3 V になるまで充電し、その後 3. 3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 3 V - 1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、3 0 mA h であった（6 セルの平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は 4. 5 Wh / l であり、1 0 Wh / l 以下であった。負極にリチウムを担持させない場合には、十分な容量が得られなかった。

### 比較例 4

正極集電体に厚さ 2 0  $\mu$  m のアルミ箔、負極集電体に厚さ 2 0  $\mu$  m の銅箔を用いる以外は、実施例 1 と同様に 7 セル組立てた。組み立て後すぐに負極端子とリチウム極端子を短絡させた。2 0 日間室温にて放置後 1 セル分解したところ、リチウム金属が殆ど残っていた。

上記残り 6 セルに、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流で電池電圧が 3. 3 V になるまで充電し、その後 3. 3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 3 V - 1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、3 2 mA h であった（6 セルの平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は 4. 8 Wh / l であり、1 0 Wh / l 以下であった。

集電体に金属箔（気孔率 0 %）を用い、リチウム極を負極と対向して配置させた場合、リチウムが負極に担持できず、十分な容量が得られなかった。

### 実施例 4

リチウム極として、3 2 0  $\mu$  m のリチウム金属箔を用いる以外は実施例 1 と同様に 7 セル組み立てた。組み立て後、負極端子とリチウム極端子との間にポテンショガルバノスタット（北斗電工株式会社製、HA - 3 0 1）により定電圧の条件で 0 V 印加し、負極とリチウム極間に流れる電流をクーロン / アンペアアワー



メーター（北斗電工株式会社製、HF-201）にて積算し、積算電流量が負極活物質の単位重量当たり  $400 \text{ mA h/g}$  になった時点でリチウムの担持を終了させることにより、負極活物質の単位重量当たり  $650 \text{ F/g}$  の静電容量を得るためのリチウムを予備充電させた。リチウムの予備充電終了後、1セルを分解したところ、初期厚みの半分程度のリチウム金属箔が残っていることが確認できた。

また、上記残り6セルの負極とリチウム極との間の電位差を測定したところ、いずれも  $0.25 \text{ V}$  とそろっており、6セルとも同様にリチウムが予備充電されていることが確認できた。

外部回路を用いて負極にリチウムを担持させる場合、クーロン/アンペアアワーマーター等を用いることにより、セル内の準備したリチウム金属箔に対し、任意に担持量を制御することが可能であった。すなわち、リチウム極から負極へのリチウム供給によって負極のリチウム担持量が  $400 \text{ mA h/g}$  となった。

上記残り6セルに、それぞれ  $1000 \text{ mA}$  の定電流でセル電圧が  $3.3 \text{ V}$  になるまで充電し、その後  $3.3 \text{ V}$  の定電圧を印加する定電流-定電圧充電を1時間行った。次いで、 $100 \text{ mA}$  の定電流でセル電圧が  $1.6 \text{ V}$  になるまで放電した。この  $3.3 \text{ V} - 1.6 \text{ V}$  のサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、 $91 \text{ mA h}$  であった（6セルの平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は  $15 \text{ Wh/l}$  であった。

上述の充電過程において、リチウム極を参照極として用い負極電位を確認したところ、 $0.18 \text{ V}$  であり、 $0 \text{ V}$  を下回ることにはなかった。負極電位が  $0 \text{ V}$  を下回った場合、負極表面にリチウム金属が電析する場合があるので、充電条件を決定する際には注意が必要であるが、本実施例のようにリチウム極を参照極として使用可能な蓄電装置は充電時の負極電位を確認することができるので好適である。

#### 実施例 5

$160 \mu\text{m}$  のリチウム金属箔を用いたリチウム極と同様のリチウム極を、電極積層ユニット1の下部に配置させ、参照極として用いる以外は実施例1と同様に7セル組み立てた。尚、参照極の端子はリチウム極とは反対に負極端子と同じ向きになるように配置した。組み立て後すぐに負極端子とリチウム極端子を短絡さ

せた。

組み立て後7日間目に1セル分解したところ、リチウム金属は完全になくなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに $650\text{ F/g}$ の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。

また、上記残り6セルの負極と参照極との間の電位差を測定したところ、いずれも $0.25\text{ V}$ とそろっており、6セルとも同様にリチウムが予備充電されていることが確認できた。

上記残り6セルに、それぞれ $1000\text{ mA}$ の定電流でセル電圧が $3.3\text{ V}$ になるまで充電し、その後 $3.3\text{ V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 $100\text{ mA}$ の定電流でセル電圧が $1.6\text{ V}$ になるまで放電した。この $3.3\text{ V}-1.6\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、 $91\text{ mA h}$ であった(6セルの平均値)。このキャパシタのエネルギー密度は $15\text{ Wh/l}$ であった。

上述の充電過程において、参照極を用い負極電位を確認したところ、 $0.18\text{ V}$ であり、 $0\text{ V}$ を下回ることにはなかった。負極電位が $0\text{ V}$ を下回った場合、負極表面にリチウム金属が電析する場合があるので、充電条件を決定する際には注意が必要である。本実施例のように参照極を有した蓄電装置は充電時の負極電位を確認することができるので好適であるが、実施例4のようにリチウム極に予備充電に必要なリチウムよりも多くのリチウムを配置させ、予備充電終了後に残ったリチウム金属を参照極として使用の方がセルの構成としては簡便で好適である。

#### 実施例6

実施例4で容量測定した6セルに、それぞれ $1000\text{ mA}$ の定電流でセル電圧が $3.3\text{ V}$ になるまで充電し、その後 $60^\circ\text{C}$ の恒温槽内に6セルを移し $3.3\text{ V}$ の電圧を $2000$ 時間印加し続ける高温負荷試験を実施した。試験終了後、セル組み立て後の容量測定と同様にセル容量を評価したところ、 $82\text{ mA h}$ であった(6セルの平均値)。セル容量測定後、負極端子とリチウム極端子との間にポテンショガルバノスタットにより $0\text{ V}$ 印加し、流れる電流をクーロンメーターにて積算し、積算電流量が負極活物質の単位重量あたり $50\text{ mA h/g}$ になった時点で

リチウムの担持を終了させ同様のセル容量測定を実施したところ、 $91\text{ mA h}$ （6セルの平均値）と高温負荷試験前の容量に戻った。

本実施例のように特性が劣化した蓄電装置にリチウム極から適切なリチウムをその後供給する使用方法は、蓄電装置の長寿命化において好適である。

#### 実施例 7

粒径  $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉体 100 重量部、グラファイト 5 重量部を、ポリフッ化ピニリデン粉末 3.5 重量部を  $N$ -メチルピロリドン 50 重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率 50%）のアルミニウムエキスパンドメタルおよび厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面にそれぞれ塗工、乾燥し、プレス後  $285\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  正極 1 および 2 を得た。

厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率 50%）の銅エキスパンドメタルを  $20\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔に換える以外は、実施例 1 の負極の製造法と同様に、PAS 負極を得た。

#### （セル 6 の作成）

実施例 1 と同様の PAS 負極と上記  $\text{LiCoO}_2$  正極 1 を第 15 図に示すような形状で、それぞれ  $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$ （端子溶接部を除く）にカットし、セパレータとして厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  のセルローズ／レーヨン混合不織布を用いて、第 15 図に示したように正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が 10 層になるよう積層した。尚、正極集電体および負極集電体はいずれも表裏面を貫通する孔を備えている。最上部と最下部はセパレータを配置させて 4 辺をテープ止めし、正極集電体の端子溶接部（5 枚）、負極集電体の端子溶接部（6 枚）をそれぞれ巾  $20\text{ mm}$ 、長さ  $50\text{ mm}$ 、厚さ  $0.1\text{ mm}$  のアルミニウム製正極端子及びニッケル製負極端子に超音波溶接して電極積層ユニット 3 を得た。

3.5 mm 深絞りした外装フィルムに第 1 図に示したように、リチウム極として、リチウム金属箔（ $220\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$ ）を厚さ  $80\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニット 3 の上部に 1 枚配置し三極積層ユニットを得た。尚、リチウム極集電体の端子溶接部

(1枚)に巾10mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのニッケル製リチウム極端子を超音波溶接して、第1図に示すように正極端子と同じ向きになるように配置した。

上記三極積層ユニットを深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、外装ラミネートフィルムで覆い三辺を融着後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度に $\text{LiPF}_6$ を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り一辺を融着させ、フィルム型キャパシタを1セル組立てた。組み立て後、負極端子とリチウム極端子との間にポテンショガルバナスタットにより0V印加し、流れる電流をクーロン/アンペアアワーメーターにて積算し、積算電流量が負極活物質の単位重量当たり300mAh/gになった時点でリチウムの担持を終了させることにより予備充電させた。

#### (セル7の作成)

上記銅箔を用いたPAS負極と対極として $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$ 、厚さ160 $\mu\text{m}$ の金属リチウムを貼り付けたステンレス製メッシュを厚さ50 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレータとして両側に介して積層させた模擬セルを、6セル組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度に $\text{LiPF}_6$ を溶解した溶液を用いた。

負極活物質重量に対して300mAh/g分のリチウムを充電した後、模擬セルを分解して、リチウムを担持したPAS負極を6枚得た。

該リチウム担持PAS負極(6枚)と上記 $\text{LiCoO}_2$ 正極2(5枚)を用いる以外はセル6の作成と同様にフィルム型キャパシタを1セル組立てた。ただし、組み立て後に負極へのリチウムの予備充電操作は行わなかった。尚、正極集電体および負極集電体はいずれも孔を備えていない箔を用いている。

#### (放電時の正極および負極電位測定)

セル6およびセル7に対し、それぞれ150mAの定電流でセル電圧が4.2Vになるまで充電し、その後4.2Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を

1 2 時間行った。次いで、1 5 0 m A の定電流でセル電圧が 1 . 7 5 V になるまで放電したところ、いずれのセルもほぼ 1 1 時間で放電を終了した。セル内に配置したリチウム極と正極および負極間の電位差を一時間毎に測定した中で、充電直後、放電 2 時間後、4 時間後、8 時間後、1 1 時間後の結果を表に示す。

表 2

測定時間	セル 6		セル 7	
	負極電位 (V)	正極電位 (V)	負極電位 (V)	正極電位 (V)
充電後	0 . 0 4	4 . 2 4	0 . 0 5	4 . 2 5
放電 2 時間後	0 . 4 1	3 . 8 5	0 . 2 0	3 . 6 2
放電 4 時間後	0 . 8 2	3 . 8 2	0 . 2 1	3 . 2 1
放電 8 時間後	1 . 0 5	3 . 7 9	0 . 2 3	3 . 0 3
放電 1 1 時間後	2 . 0 1	3 . 7 6	0 . 2 4	1 . 9 9

通常、 $\text{LiCoO}_2$  正極の放電電位は 3 . 8 V 付近の経時変化を伴わない平坦部が認められるものである。セル 6 の正極電位は 3 . 8 V 付近の経時変化を伴わない平坦部が測定できているが、セル 7 は測定できていない。これは、正極および負極の集電体に箔を用いるよりも、集電体にメッシュを用いる方がリチウム極近傍の電位はもとより、積層ユニット内部の電極電位も測定できるためと考えられる。

このことより、正極および負極集電体に表裏面を貫通する孔を備えた集電体を用いることは、参照極（本発明ではリチウム極）を用いて正極および負極の電位をより正確に測定できるため、集電体に箔を用いるよりも好適である。

#### 発明の効果

以上説明したように、本発明の蓄電装置は、それぞれ外部回路と接続可能な正極、負極、およびリチウム極、並びに、各極の間隙を充填する電解質を備えた蓄電装置であって、前記リチウム極は、外部回路を通じて前記リチウム極と前記負

極との間に電流を流すことにより、前記負極にリチウムを供給できるため、負極へのリチウムの担持むら、セルの変形、セルが完全に封止されていない状態で電解液の温度上昇といった問題を容易に解決でき、更にセルの再生に伴う長寿命化も可能となる。また、リチウム極を参照極として用いることにより、正極及び負極の状態を個別に把握できる。かかる特徴を有する本発明の蓄電装置は、フィルム型のリチウムイオン二次電池、キャパシタなどに好適に利用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 正極、負極、およびリチウム極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備え、前記リチウム極は、前記負極および／又は正極と直接接触しないよう配置されており、外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極および／又は正極との間に電流を流すことにより、前記負極および／又は正極にリチウムを供給できることを特徴とする、蓄電装置。
2. 前記電解質は、リチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
3. 前記正極、負極は、それぞれ正極集電体、負極集電体上に形成されており、前記正極集電体および負極集電体は、それぞれ表裏面を貫通する孔を備えることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
4. 前記リチウム極は、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成されており、前記リチウム極の少なくとも一部が前記リチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
5. 前記蓄電装置は、ラミネートフィルムからなる外装容器を備えていることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
6. 前記リチウム極は、前記負極および／または正極に対向するよう配置されていることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
7. 正極および負極からなる電極対を3層以上積層した電極積層ユニットを備えたことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
8. 正極および負極からなる電極対を捲回した電極積層ユニットを備えたことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
9. 前記蓄電装置は、キャパシタであることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の蓄電装置。
10. 前記正極は、正極活物質としてリチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極は、負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量は、正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であり、か

つ、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする、請求の範囲第 9 項記載の蓄電装置。

1 1. 前記負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が 0.50～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体であることを特徴とする、請求の範囲第 10 項記載の蓄電装置。

1 2. 前記リチウムの供給工程終了後に、リチウム極に一部のリチウムが存在していることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の蓄電装置。

1 3. 請求の範囲第 1 項記載の蓄電装置を装備した電気機器。

1 4. 互いに直接接触しないよう配置された正極、負極、リチウム極の 3 極、およびリチウムイオンを移送可能な電解質を、外装容器で封止する蓄電装置組立工程、前記外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極および／又は正極との間に電流を流すことにより、前記リチウム極から前記負極および／又は正極にリチウムを供給するリチウム供給工程、を含むことを特徴とする蓄電装置の製造方法。

1 5. 前記リチウム供給工程終了後、リチウム極における全量のリチウムが溶出することを特徴とする、請求の範囲第 1 4 項記載の蓄電装置の製造方法。

1 6. 前記リチウム供給工程終了後、リチウム極に一部のリチウムが存在することを特徴とする、請求の範囲第 1 4 項記載の蓄電装置の製造方法。

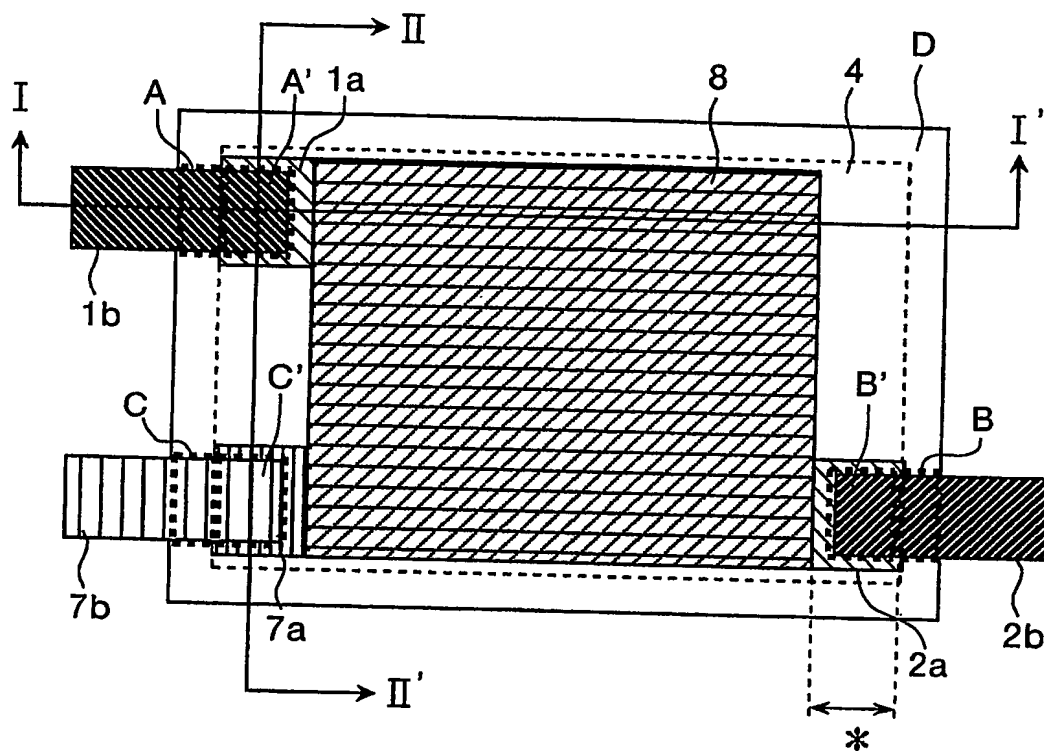
1 7. リチウム極を参照極として用い、正極電位、負極電位を測定、および蓄電装置の充放電時に正極または負極の電位を制御できることを特徴とする、請求の範囲第 1 項記載の蓄電装置の使用法。

1 8. 前記蓄電装置の使用後、或いは特性劣化後に、前記外部回路を通じて前記リチウム極と前記負極及び／または正極との間に電流を流すことにより、前記リチウム極から前記負極及び／または正極にリチウムを供給することを特徴とする、請求の範囲第 1 項記載の蓄電装置の使用法。

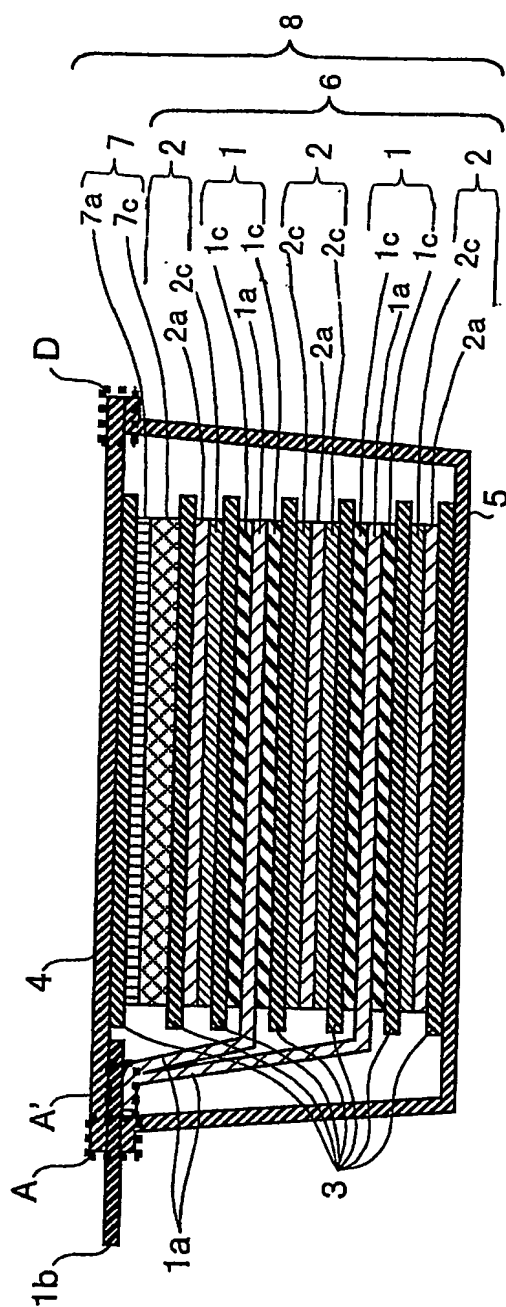




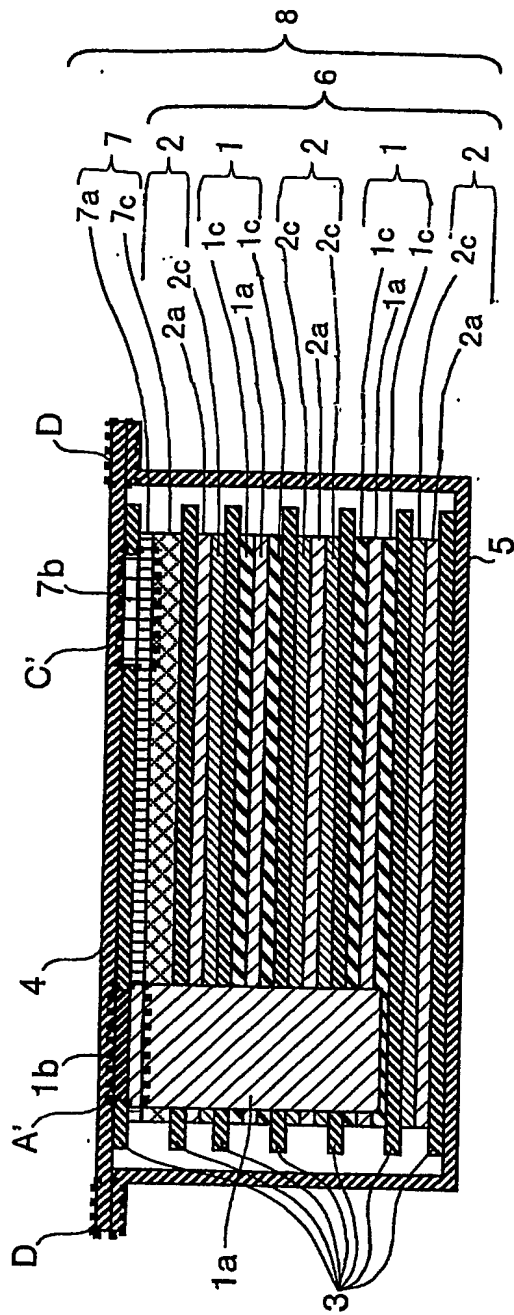
第2図



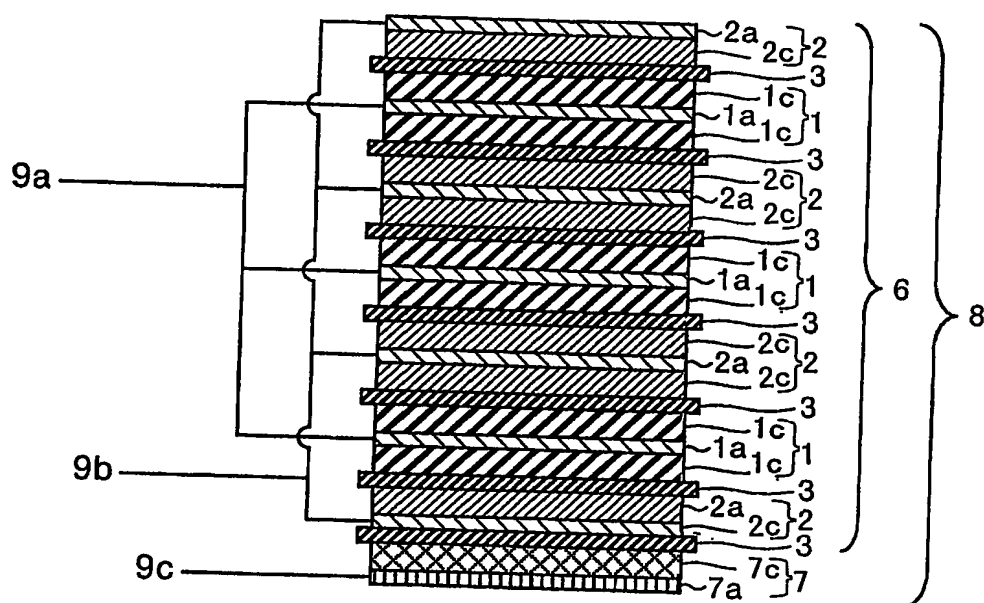
第 3 図



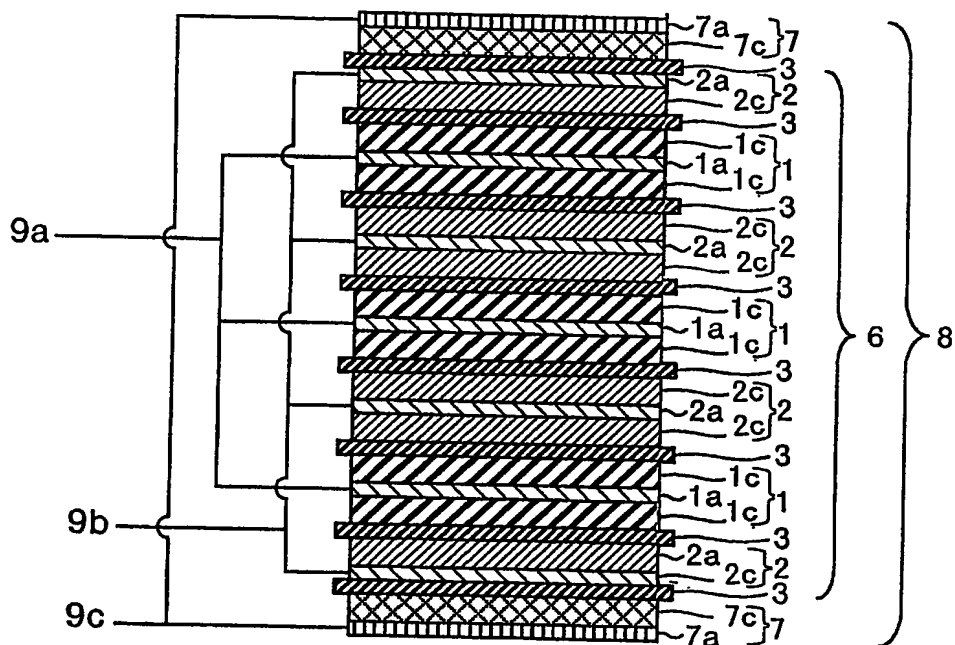
第 4 図



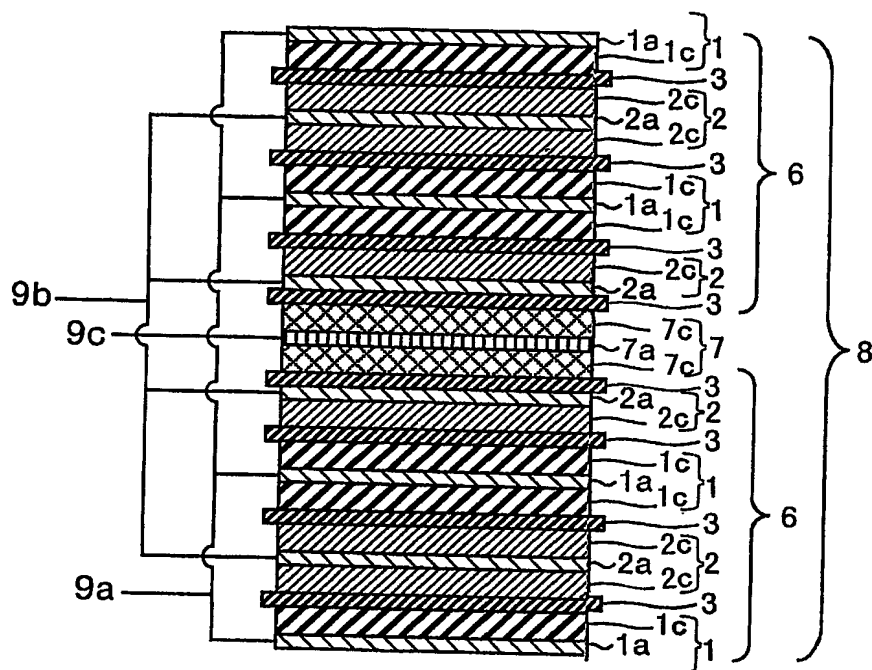
第 5 図



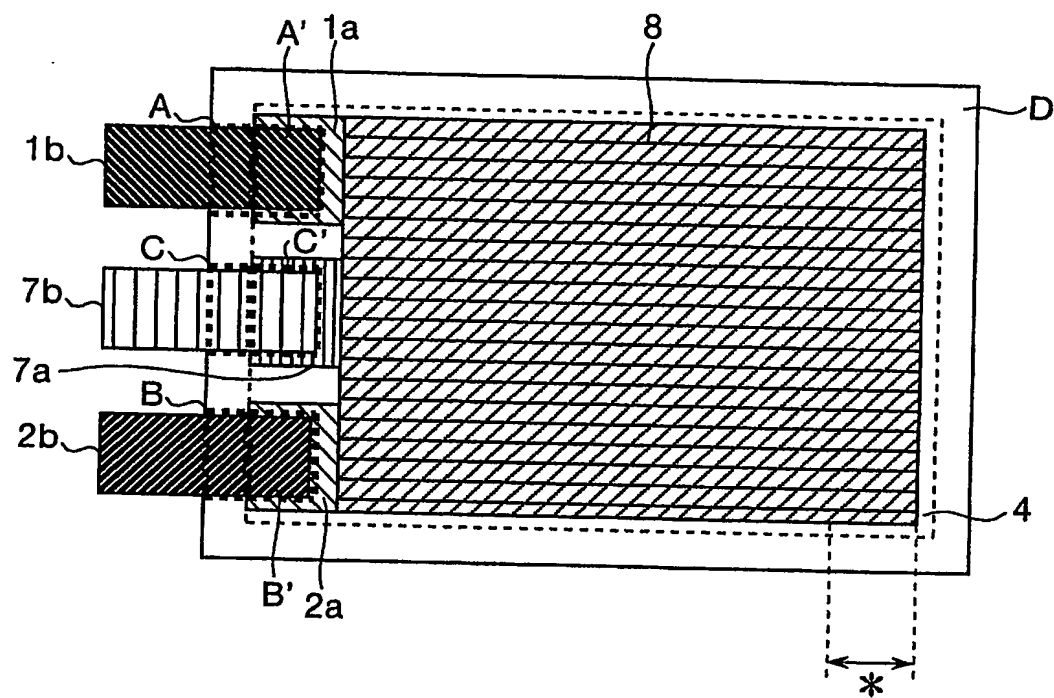
第 6 図



第7図

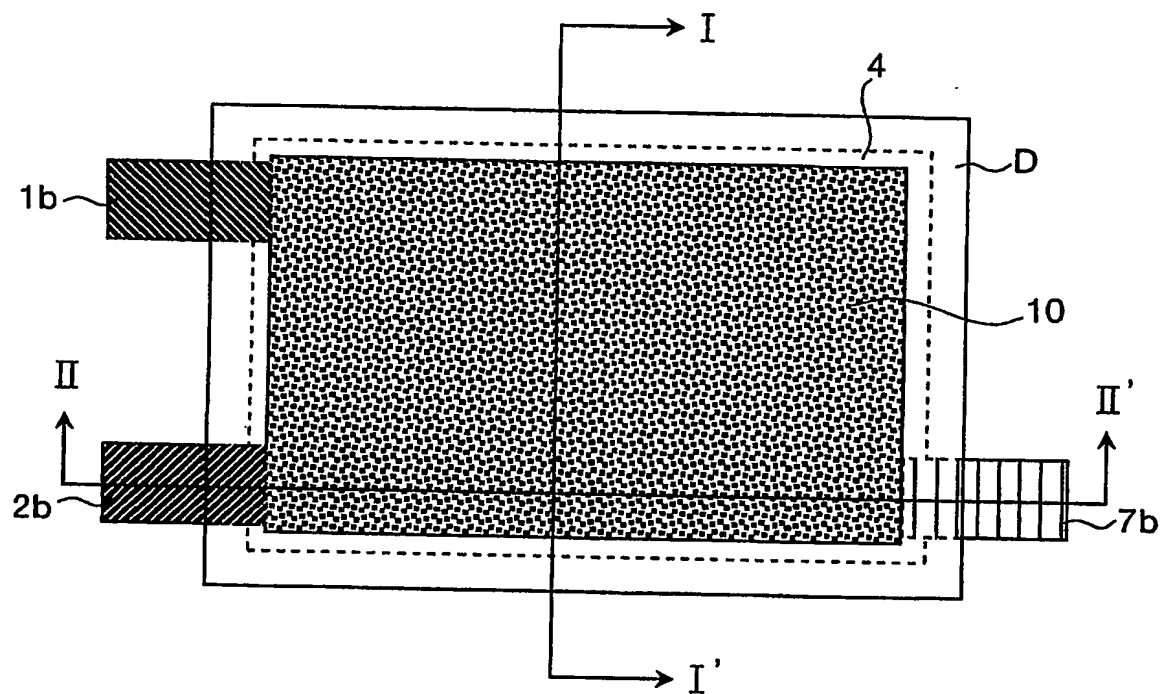


第 8 図

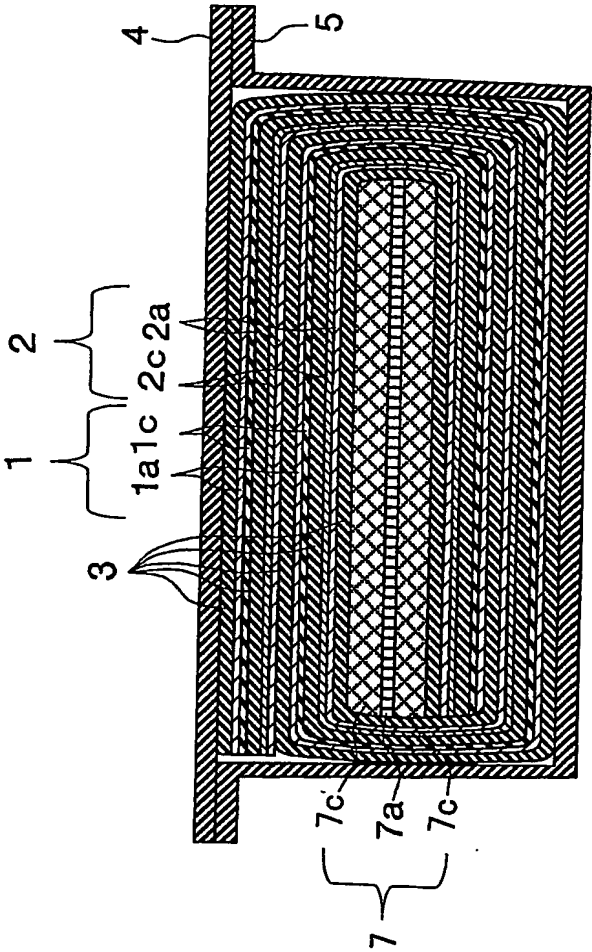




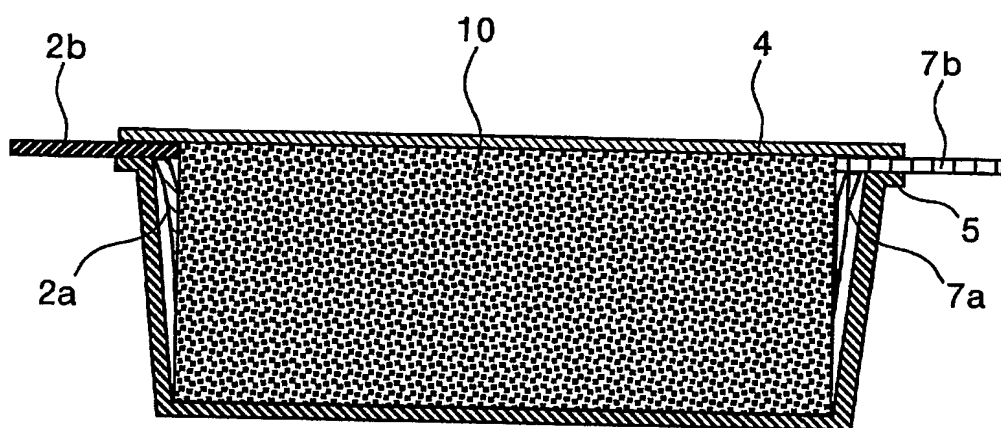
第 9 図



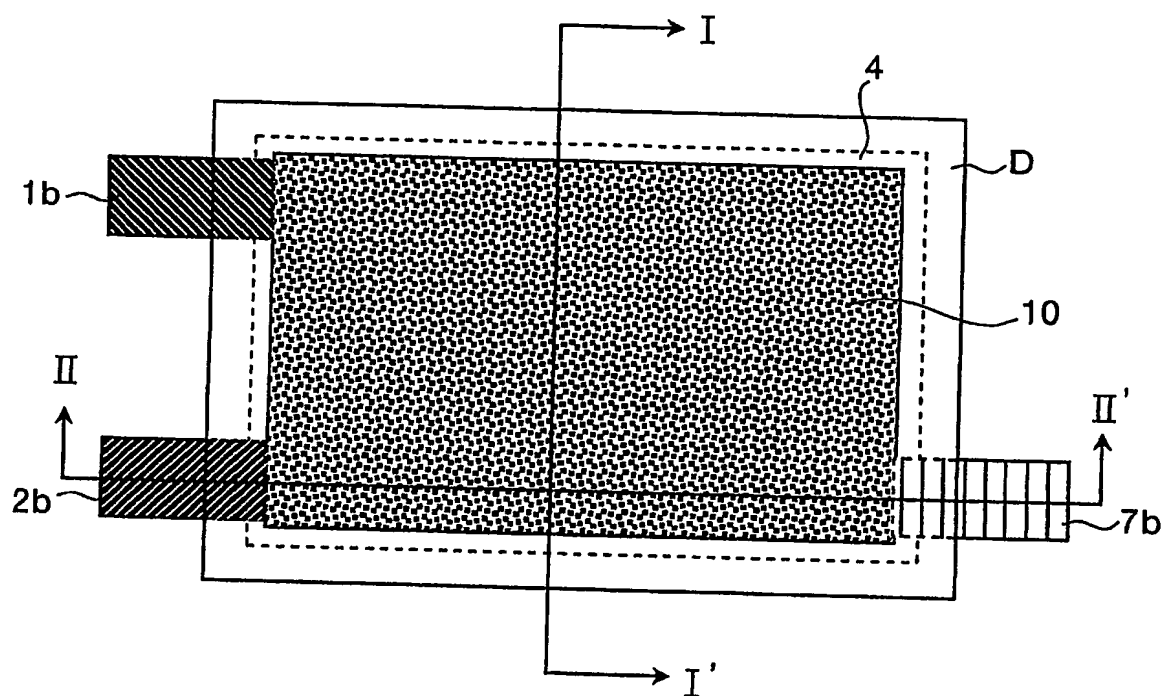
第 1 0 図



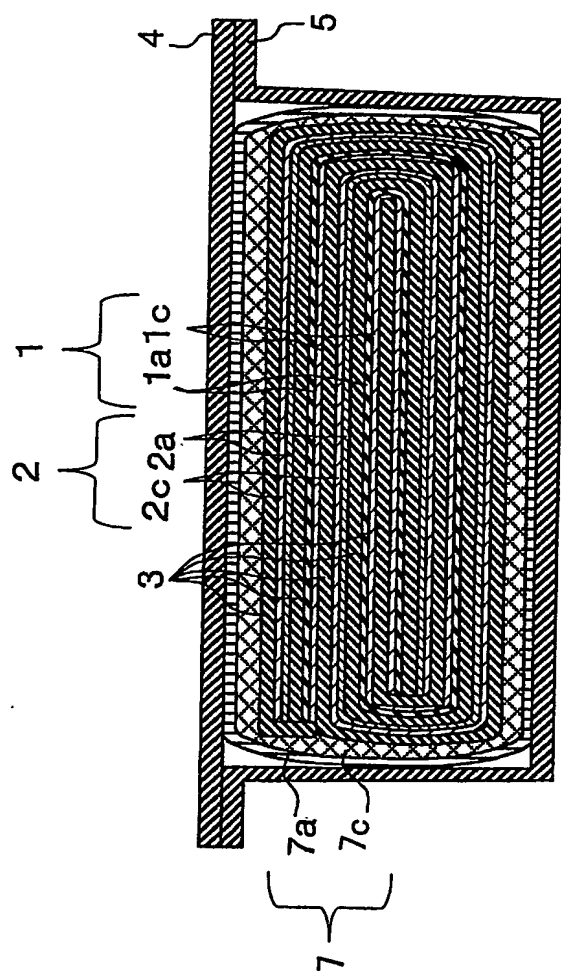
第 1 1 図



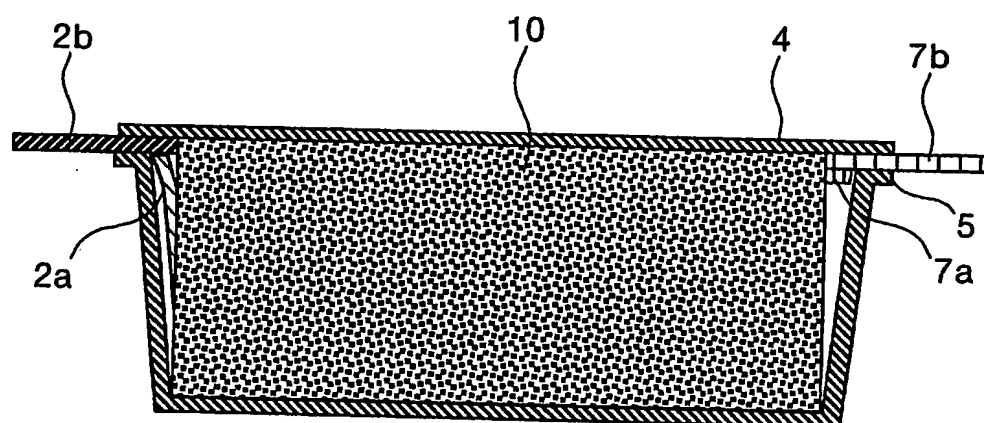
## 第 1 2 図



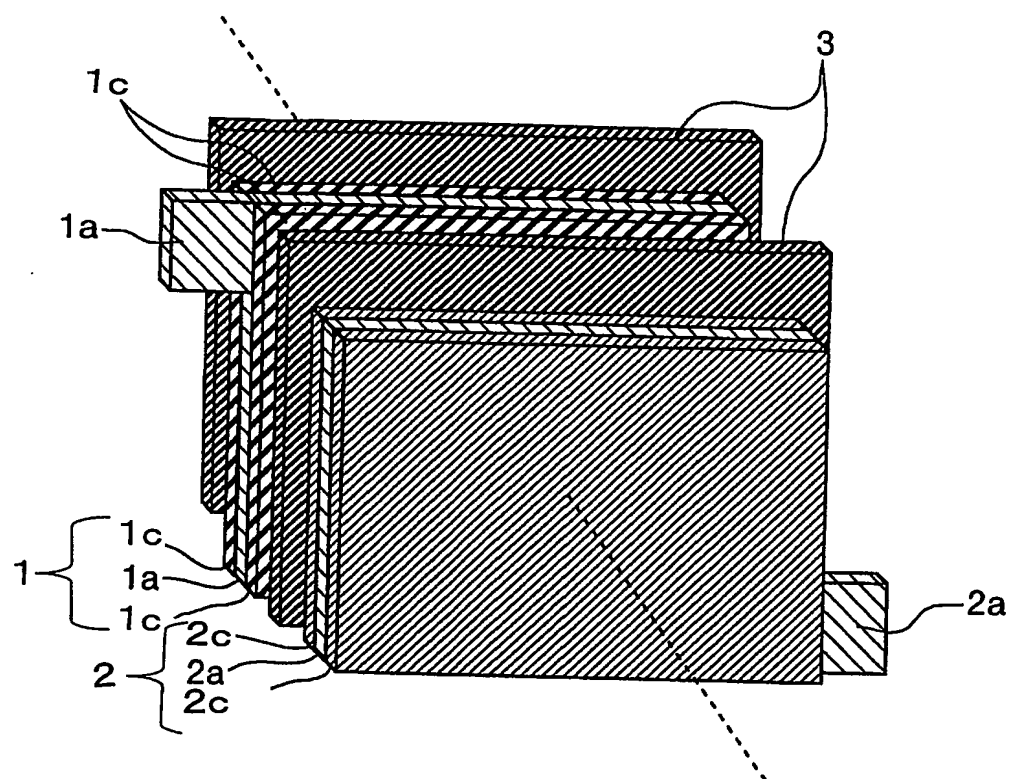
第 1 3 図



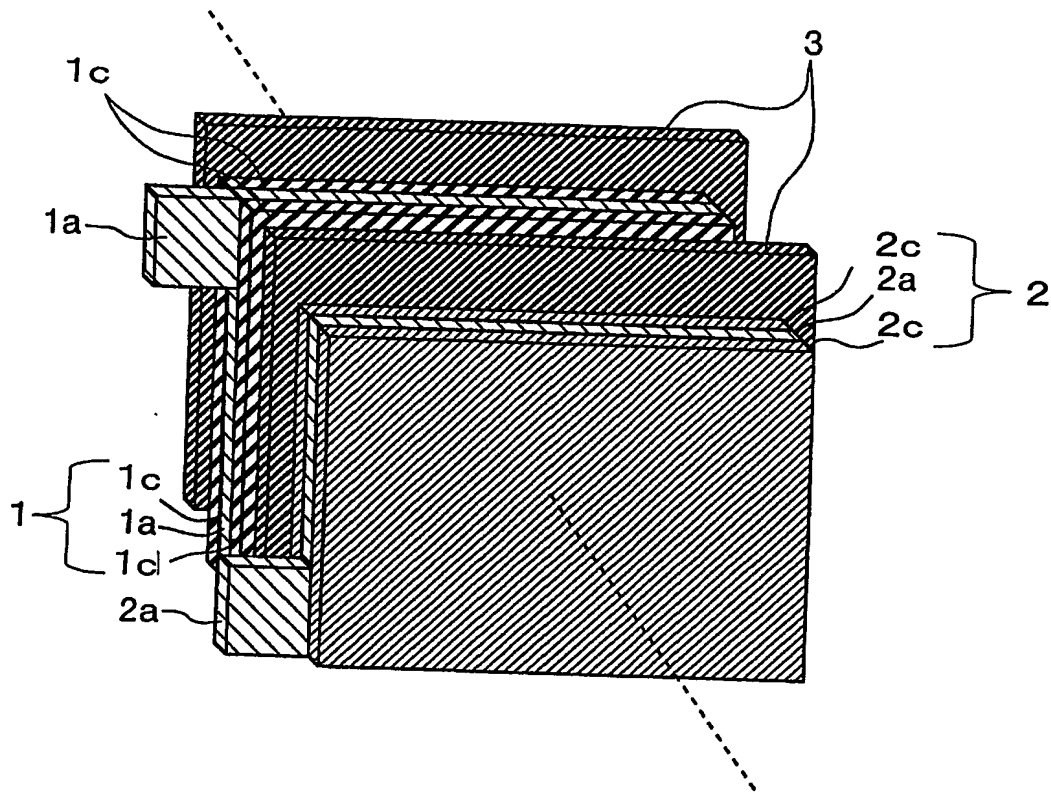
第 1 4 図



第 1 5 図



第 1 6 図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16666

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/155, 9/038, 9/058, 9/016, H01M10/40, 4/58, 4/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/155, 9/038, 9/058, 9/016, H01M10/40, 4/58, 4/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/33227 A1 (Kanebo, Ltd.), 30 July, 1998 (30.07.98), Full text; all drawings & US 6461769 B1 & EP 964468 A1	1-16
Y	WO 95-08852 A1 (Kanebo, Ltd.), 30 March, 1995 (30.03.95), Full text; all drawings & US 5750287 A1 & EP 721230 A1	1-16
Y	JP 08-107048 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claims; Par. Nos. [0019], [0038] to [0041] (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16666

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-041249 A (Toyo Takasago Kandenchi Kabushiki Kaisha), 19 February, 1993 (19.02.93), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022]; Fig. 3 (Family: none)	1-16
Y	JP 64-014870 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 19 January, 1989 (19.01.89), Claims; page 5, upper left column, line 6 to upper right column, line 1 (Family: none)	1-16
A	JP 2001-015177 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; all drawings (Family: none)	17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/155, 9/038, 9/058, 9/016,  
H01M 10/40, 4/58, 4/74

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/155, 9/038, 9/058, 9/016,  
H01M 10/40, 4/58, 4/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 98/33227 A1 (鐘紡株式会社) 1998. 07. 30, 全文, 全図 & US 6461769 B1 & EP 964468 A1	1-16
Y	WO 95-08852 A1 (鐘紡株式会社) 1995. 03. 30, 全文, 全図 & US 5750287 A1 & EP 721230 A1	1-16
Y	JP 08-107048 A (旭硝子株式会社) 1996. 04. 23, 特許請求の範囲, [0019], [0038]-[0041] (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5 R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 05-041249 A (東洋高砂乾電池株式会社) 1993. 02. 19, 特許請求の範囲, [0020]-[0022], 第3図 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P 64-014870 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1989. 01. 19, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第6行~右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 2001-015177 A (三洋電機株式会社) 2001. 01. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	17